



Hinc patriam sustinet

Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa

Produção de Sucedâneos de Cereais de Pequeno-Almoço ricos em compostos bioativos a partir de subprodutos da indústria agroalimentar

Bruno Aguiar Sales

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Alimentar

Orientador: Doutora Sara Maria Martins Beirão da Costa Teixeira de Barros

Coorientador: Professora Doutora Margarida Moldão Martins

Júri:

Presidente: Doutora Maria Luísa Lopes de Castro e Brito, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Vogais: Doutora Maria Luísa D. Martins Beirão da Costa, Professora Catedrática Aposentada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Margarida Moldão Martins, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor Victor Manuel Delgado Alves, Professor Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Sara Maria Martins Beirão da Costa Teixeira de Barros, Professora Auxiliar Convidada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Lisboa, 2012

Agradecimentos

A realização do presente trabalho só foi possível com o apoio e a colaboração de diversas pessoas e instituições que, de alguma forma, contribuíram para o seu desenvolvimento. Pelo apoio particularmente relevante justifica-se um agradecimento especial:

À Doutora Engenheira Sara Beirão da Costa Teixeira de Barros, minha orientadora científica, pela sua inteira disponibilidade na realização dos ensaios experimentais e análise de resultados, e pelo seu incentivo, enorme compreensão e conhecimentos transmitidos.

À Professora Doutora Engenheira Margarida Moldão Martins, minha coorientadora, pela disponibilidade, assim como por todo o apoio e compreensão.

A todo o pessoal de laboratório do DAIAT, em particular à Engenheira Joaquina Pinheiro, D. Graziela e à D. Maria Júlia pelo apoio durante as análises laboratoriais, esclarecimento de dúvidas, boa disposição e por terem sempre uma palavra amiga.

Ao Sr. Octávio Chaveiro, pela disponibilidade na realização das fotografias de microscopia eletrónica.

À Diana Isa pelo constante apoio, ajuda e disponibilidade, e sobretudo pela amizade e companheirismo durante os últimos anos e em especial durante a realização deste trabalho.

À Denise Lopes, à Sara Silva e à Liliana Almeida, pela amizade, convívio e por todo apoio ao longo dos últimos anos.

À Cátia Hipólito, ao Nuno Castanheiro, à Alexandra Costa e ao Luís Miguel pelo convívio, pela ajuda e pela animação durante a execução experimental do trabalho.

À Ana João, Inês Ribolhos e à Joana Santos pelo convívio e companheirismo.

À Fabiana e à Cleide pelo apoio e convívio durante a elaboração deste trabalho.

Ao Duarte Fernandes, ao João Unas, à Marlita Nobre e à Luciana pelo entusiasmo, apoio, convívio e companheirismo.

Ao Renato Dias, ao Paulo Gonçalves, ao Raul Lopes, à Márcia Rodrigues, ao David Pinto, ao David Fernandes, ao João Nuno, à Joana Devesa, ao Diogo Vitorino, à Diana Fortuna, ao João Correia e ao Ricardo Rodrigues pela amizade, apoio e companheirismo ao longo dos últimos anos.

Aos meus pais e a toda a minha família, pelo apoio, carinho, pela oportunidade que me deram e pelos esforços que fizeram para que eu chegasse até aqui.

À Ana Silva, um agradecimento muito especial, por todo o carinho, apoio incondicional, cumplicidade, compreensão nas horas mais difíceis, pela sua presença e incentivo constante. O seu apoio foi muito importante para continuar e chegar ao fim.

Muito Obrigado a todos!

Resumo

O presente trabalho centrou-se na produção de sucedâneos de cereais de pequeno-almoço a partir de repiso de tomate e farinha de castanha. Os produtos foram produzidos numa extrusora Brabender de parafuso simples utilizando uma fieira capilar com 3 milímetros de diâmetro interno.

Estabeleceu-se uma matriz experimental para testar o efeito de diferentes parâmetros nas características dos produtos obtidos. Os fatores testados foram: temperatura de extrusão-cozedura (110-150°C); composição da amostra (10-50% repiso de tomate); velocidade de parafuso (100-204 r.p.m.).

Nos diferentes produtos foram avaliadas as seguintes características: cor, taxa de expansão, textura, capacidade de absorção de leite, microestrutura e atividade antioxidante.

A análise estatística dos dados mostrou que as variáveis dependentes analisadas foram afetadas, principalmente, pela composição da amostra e temperatura de processamento.

Extrudidos com maior teor de farinha de castanha apresentaram cor mais escura, maior dureza e uma estrutura contínua e densa. Extrudidos com maiores níveis de repiso de tomate apresentaram cores mais claras, baixa dureza e estrutura “quebradiça”.

Extrudidos processados sob temperaturas mais elevadas apresentaram uma estrutura mais porosa o que conduziu a uma maior capacidade de absorção de leite.

A atividade antioxidante dos extrudidos foi afetada, maioritariamente, pela temperatura de processamento, verificando-se que extrudidos processados a temperaturas elevadas apresentaram maior atividade antioxidante.

Palavras-chave: Sucédâneos de cereais de pequeno-almoço; Extrusão-cozedura; Repiso de tomate; Farinha de castanha, Atividade antioxidante

Abstract

The main objective of the present work is the development of a gluten-free breakfast cereals substitutes made from tomato pomace and chestnut flour. The breakfast cereals substitutes were produced in a Brabender single screw extruder with a circular die with a 3mm internal diameter.

A central composite rotatable design was used to test the effect of different parameters on products characteristics. The independent factors were: barrel temperature (110-150°C); sample composition (10-50% of tomato pomace); screw speed (100-204 r.p.m).

The tested dependent variables were color, expansion rate, texture, milk absorption ability, microstructure and antioxidant activity.

The statistical analysis of the data showed that all the analyzed dependent variables were mainly affected by the mixture composition and the process temperature.

Extrudates with higher chestnut flour concentration presented a darker color, high hardness and a continuous and dense structure. The extrudates with higher levels of tomato pomace presented a lighter color, low hardness and a brittle structure.

Extrudates produced under higher temperatures showed a higher porous structure that led to a higher milk absorption capacity and to a higher breakdown on the hardness levels after milk immersion.

Antioxidant activity of the extrudates was mainly affected by process temperatures, showing that extrudates processed at higher temperatures presented greater antioxidant activity.

Keywords: Breakfast cereals substitutes, Extrusion-cooking, Tomato pomace, Chestnut flour, Antioxidant activity.

Extended Abstract

The food industries produce each year a large amount of wastes and by-products that represent a huge problem in terms of management. Dumping or burning agro-industrial by-products leads to potential ecology issues like air and water pollution. Thus, it is necessary to explore and create new solutions aiming the valorization of these by-products.

Many food industry by-products have interesting nutritional value and bioactive potential and may be used for human consumption through the development of new products.

Tomato paste industry and chestnuts processing factories produce each year several tones of by-products. The tomato paste industry by-product, known as tomato pomace, is rich in several beneficial compounds such as fiber, both soluble and insoluble, and bioactive compounds with antioxidant properties such as carotenoids, mainly lycopene, but also α -carotene and β -carotene. On the other hand chestnuts with non-commercial characteristics, such as lack of caliber, constitute a by-product rich in starch, phenolic compounds and with a low fat content.

Nowadays consumers are becoming more aware about the dangers related to the risks related to a sedentary lifestyle and unhealthy diet habits. There has been a large increase of consumers' interest in the active role of food in the well-being and life prolongation. These beneficial effects are associated to some physiologically active compounds, such as antioxidants, prebiotics and probiotics that prevent the risk of some diseases like some types of cancer, cardiovascular diseases and osteoporosis. Foods containing large amounts of these functional compounds are known as "functional foods" and can be defined as a part of an everyday diet that offer health benefits beyond the nutritional effects.

The need to find solutions aiming the valorization of agro-industrial by-products and in face of the increasing consumers demand for healthy food led to the development of a gluten-free breakfast cereals substitute made from tomato pomace and chestnut flour.

Extrusion-cooking is a versatile process with high productivity, low operations costs, energy efficiency and short cooking times. This process has the ability to develop a great range of products with distinct textural advantages including expansion and crispness. At the same time extrusion-cooking promotes the acceptability by consumers, improves the digestibility and bioavailability of nutrients and functional compounds.

Thereby the main objective of the present work is the development of a new product that represents a practical, healthy and nutritious meal and an innovative source of bioactive compounds namely fiber and antioxidant compounds. Frozen chestnuts were obtained from a commercial source and were freeze dried and then milled, prior to extrusion-cooking, to produce a flour with the adequate granulometry. Tomato pomace, constituted mostly by tomato skins and seeds, was obtained from an industrial source and was also freeze dried and milled, prior to extrusion-cooking, to achieve the adequate granulometry. The chestnut / tomato pomace mixtures were conditioned overnight at 20% moisture prior to extrusion processing.

The breakfast cereals substitutes were produced in a 20 DN Brabender single screw extruder with three temperature control points and a circular die with a 3mm internal diameter.

A central composite rotatable design was used to test different production conditions. The independent variables of the process were the barrel temperature ($T_2 = T_3$), extrudates composition

and screw speed (3:1 compression ratio). $T_2 = T_3$ ranged from 110-150°C; sample composition ranged from 10 to 50% of tomato pomace incorporation in the mixture; screw speed ranged from 100-204 r.p.m.; T_1 was kept constant at 90°C. After the extrusion-cooking process the extrudates were dried at 60°C.

The tested dependent variables were color (CIELab System), texture of dry extrudates and extrudates after immersion in milk (rupture test in a TA.XT.Plus texturometer), milk absorption ability, expansion rate and antioxidant activity (QUENCHER method). The microstructure of the extrudates was also observed by scanning electron microscopy (SEM).

Extrusion-cooking technology is a suitable method for the preparation of gluten-free breakfast cereals substitutes made from chestnut flour and tomato pomace.

After drying, all the extrudates presented moisture content around 2-3% and a_w values lower than 0.1, meaning that the products are highly stable.

The statistical analysis of the data showed that all the analyzed dependent variables were mainly affected by the mixture composition and the process temperature.

Extrudates with higher chestnut flour concentration presented the darkest colour and the highest rupture force (hardness), whereas the extrudates with higher levels of tomato pomace presented a lighter color and lower hardness values.

The microstructure of the extrudates was distinctive for different formulations and process temperatures. Products with higher starch content showed a continuous, cohesive and dense structure. On the other hand extrudates with higher levels of tomato pomace incorporation presented a brittle and discontinuous structure.

Extrudates produced under higher temperatures showed a more porous structure that led to a higher milk absorption capacity and to a higher breakdown on the hardness levels after milk immersion. The opposite was observed for products produced under lower temperatures that presented less porosity and less milk absorption capacity, resulting in lower hardness breakdown levels after milk immersion.

Antioxidant activity was mainly affected by process temperatures, showing that extrudates processed at higher temperatures presented greater antioxidant activity due to a positive balance between lycopene *cis* isomer formation rate and lycopene *trans* isomer degradation rate.

Índice Geral

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Extended Abstract	iv
Índice Geral	vi
Índice de Quadros	viii
I - Introdução	1
II - Enquadramento Teórico	3
1. Alimentos Funcionais.....	3
1.1 Probióticos	3
1.2 Prebióticos	4
1.3 Antioxidantes	4
2. Valorização de Subprodutos da Indústria Agroalimentar	7
2.1 Valorização de Repiso de Tomate e de Castanha com características não comercializáveis.....	8
2.1.1 Repiso de Tomate	8
2.1.2 Castanha.....	12
3. Cereais de Pequeno-Almoço.....	16
4. Extrusão-Cozedura.....	18
4.1 Extrusora.....	19
4.2. Propriedades físicas dos extrudidos.....	23
4.3. Efeitos das extrusão-cozedura na qualidade nutricional.....	25
4.3.1 Glúcidos	25
4.3.2 Proteínas e aminoácidos	26
4.3.3 Lípidos	27
4.3.4 Fibra Alimentar.....	27
4.3.5 Vitaminas	28
4.3.6 Minerais.....	29
4.3.7 Compostos bioativos.....	29
III - Desenvolvimento Experimental	31
1. Materiais e matérias-primas.....	31
2. Extrusão-Cozedura: Condições do Processo	32
2.1. Extrusora.....	32

2.2. Parâmetros do processo de extrusão-cozedura	32
2.3. Delineamento experimental do processo de extrusão-cozedura	34
3. Métodos Analíticos	35
4. Tratamento Estatístico dos Resultados	39
IV - Resultados e Discussão.....	40
1. Teor de Umidade e valores de atividade da água (a_w) dos extrudidos antes e depois de secagem em estufa.....	40
2. Aparência dos extrudidos obtidos após secagem	41
3. Avaliação da Cor dos Extrudidos	46
4. Expansão dos Extrudidos.....	50
5. Textura	52
6. Avaliação da microestrutura dos extrudidos por microscopia eletrônica de varrimento (SEM).....	57
7. Capacidade de Hidratação dos Extrudidos	66
8. Análise geral das características estruturais dos extrudidos.....	70
9. Atividade Antioxidante.....	72
V - Conclusões.....	74
VI - Referências Bibliográficas	75
ANEXOS	I
ANEXO I – Reta de calibração Trolox utilizada para a determinação da atividade antioxidante	III
ANEXO II – Dados relativos à dureza dos extrudidos secos e imersos em leite após 1, 3 e 5 minutos.....	IV
ANEXO III – Dados relativos à capacidade de absorção de leite dos extrudidos ao fim de 1, 3 e 5 minutos de imersão.....	V
ANEXO IV – Dados relativos à atividade antioxidante dos extrudidos, expressos em TEAC	VI

Índice de Quadros

Quadro 1 - Composição química do repiso de tomate em base seca	9
Quadro 2- Composição nutricional do miolo de castanha.....	13
Quadro 3 – Parâmetros constantes do processo de extrusão-cozedura.....	32
Quadro 4 - Variáveis independentes do processo de extrusão-cozedura	32
Quadro 5 - Matriz fatorial composta codificada e decodificada	34
Quadro 6 - Diferentes massas utilizadas para a avaliação da atividade antioxidante de farinha de castanha, repiso de tomate e extrudidos	35
Quadro 7 - Teores de humidade dos extrudidos antes e depois da secagem em estufa e respetivo a_w	40
Quadro 8 - Fotografias dos extrudidos obtidos após secagem em estufa.....	41
Quadro 9 - Taxa de expansão dos extrudidos com diferentes composições e processados sob condições.	50
Quadro 10- Variação da taxa de expansão em função da composição dos extrudidos	51
Quadro 11 - Variação da taxa de expansão em função das diferentes temperaturas de extrusão-cozedura.....	51
Quadro 12- Fotografias da microestrutura dos extrudidos obtidos através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	57
Quadro 13 - Dureza dos extrudidos secos e imersos em leite após 1, 3 e 5 minutos	IV
Quadro 14 - Capacidade de absorção de leite dos extrudidos ao fim de 1, 3 e 5 minutos de imersão	V
Quadro 15 - Atividade antioxidante dos extrudidos.....	VI

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática do método direto de QUENCHER	6
Figura 2 - Consumo anual <i>per capita</i> de cereais de pequeno-almoço em alguns países da União Europeia	17
Figura 3 - Diversos produtos alimentares obtidos pelo processo de extrusão-cozedura	19
Figura 4 - Representação esquemática do fenómeno de expansão dos produtos extrudidos	20
Figura 5 - Representação esquemática de uma extrusora de parafuso simples.....	21
Figura 6 - Representações esquemáticas de duplo parafuso co rotativo e duplo parafuso contra rotativo	23
Figura 7 – Diagrama de produção dos sucedâneos de cereais de pequeno-almoço.....	33
Figura 8 - Superfície de resposta para a luminosidade (L^*) dos extrudidos.	48
Figura 9 - Superfície de resposta para a tonalidade (h^o) dos extrudidos	49
Figura 10 - Superfície de resposta para a textura dos extrudidos secos	53
Figura 11 - Superfície de resposta para a textura dos extrudidos após imersão em leite durante 1 minuto	54
Figura 12 - Superfície de resposta para textura dos extrudidos após imersão em leite durante 3 minutos	55
Figura 13 - Superfície de resposta para textura dos extrudidos após imersão em leite durante 5 minutos	56
Figura 14 - Superfície de resposta para a absorção de leite dos extrudidos após imersão durante 1 minuto	67
Figura 15 - Superfície de resposta para a absorção de leite dos extrudidos após imersão durante 3 minutos	68
Figura 16 - Superfície de resposta para a absorção de leite dos extrudidos após imersão durante 5 minutos	69
Figura 17 - Representação esquemática das diferentes alterações estruturais em função das diferentes temperaturas de processamento e diferentes composições.....	71
Figura 18 - Superfície de resposta para a atividade antioxidante dos extrudidos	73

I - Introdução

A crescente sensibilização do consumidor para as consequências de uma alimentação pouco cuidada e um estilo de vida sedentário, que se manifesta sob a forma de graves problemas de saúde pública, tem vindo a contribuir para o aumento do nível de popularidade dos alimentos funcionais junto do consumidor. Os alimentos funcionais são aqueles que, para além de cumprir as funções nutritivas básicas, oferecem ainda compostos benéficos para a saúde, reduzindo o risco de aparecimento de algumas doenças (Grajek *et al.*, 2005). Para responder ao crescente interesse por parte do consumidor em perceber qual a contribuição que os alimentos têm para uma vida mais prolongada e para o bem-estar pessoal, tem ocorrido um aumento significativo do mercado deste tipo de alimentos, mercado este que representa uma mais-valia para a agricultura e para o sector alimentar. Além disto, a expansão deste mercado beneficia ainda a economia dos países através da melhoria da saúde e do bem-estar da população e a consequente redução de despesas de saúde.

A indústria agroalimentar gera grandes quantidades de subprodutos com elevadíssimos teores de matéria orgânica para os quais não se encontra, frequentemente, colocação. Tal facto resulta, muitas vezes, na acumulação destes subprodutos em áreas anexas à unidade fabril e consequente risco de poluição ambiental. Atualmente os subprodutos da indústria agroalimentar representam cada vez mais um interesse acrescido do ponto de vista ambiental e económico, sendo que a procura de formas de valorização dos mesmos se torna um aspeto essencial. Esta importância é acrescida quando se fala de sectores com elevado peso na economia nacional, como é o caso da indústria hortofrutícola.

A indústria de transformação de tomate é uma das principais produções horto industriais de Portugal (INE, 2008) na qual se produzem, anualmente, elevados volumes de um subproduto, denominado de repiso de tomate, constituído essencialmente por películas e sementes com características nutricionais bastante interessantes. O repiso de tomate possui uma boa componente bioativa que se deve, principalmente, à presença de carotenoides, nomeadamente o licopeno, com propriedades antioxidantes. Além disto, o repiso tomate é ainda uma boa fonte de fibra, proteína, ácidos gordos, óleos essenciais e vitaminas. Em circunstâncias semelhantes encontra-se a indústria da castanha que, embora apresente um peso menor na produção horto industrial quando comparada com o tomate, produz quantidades apreciáveis de produtos com características não comercializáveis. Desta forma gera-se um subproduto que, apesar de não terem potencial comercial, apresenta um elevado valor nutricional, sendo uma fonte rica em glúcidos, nomeadamente amido, e com baixo teor de gordura.

Tendo em consideração o potencial bioativo e nutritivo de ambos os materiais, repiso de tomate e castanha não comercializável, além da necessidade de escoamento dos mesmos, torna-se bastante interessante estudar as possibilidades da sua valorização. Esta valorização deverá ser desenvolvida através de um processo de reaproveitamento viável, viabilidade essa que poderá passar pela criação de produtos com a conveniente aceitabilidade, produzidos através de um processamento rentável, que tenha em conta as preocupações ambientais e com reduzidos consumos energéticos. No seguimento desta linha de pensamento surgiu o presente estudo, através do qual se pretende avaliar a possibilidade e viabilidade da utilização de subprodutos da indústria agroalimentar anteriormente

mencionados para a produção de sucedâneos de cereais de pequeno-almoço, obtidos através do processo de extrusão-cozedura, que vão constituir uma nova fonte nutricional e de compostos bioativos.

A extrusão-cozedura é um processo versátil e contínuo de mistura, cozedura e moldagem de produtos, energeticamente eficiente, com alta produtividade e baixo custo de manutenção. Este processo ocorre numa extrusora que, segundo Ficarella *et al.*, (2004), pode ser considerada um “bioreactor” que transforma os materiais através da aplicação de elevadas temperaturas e pressões. A utilização do processo de extrusão-cozedura tem vindo a aumentar ao longo dos anos, sendo utilizado principalmente na produção de alimentos como os cereais de pequeno-almoço, *snacks*, sucedâneos de produtos cárneos e amidos modificados (Ding *et al.*, 2006).

Os cereais de pequeno-almoço são produtos maioritariamente produzidos a partir de endosperma de cereais, que se podem apresentar sobre a forma de flocos (produzidos por cozedura e flocagem) ou de extrudidos texturizados (produzidos por extrusão-cozedura). São tradicionalmente consumidos com leite, desempenhando uma função nutricional fundamentalmente energética uma vez que o seu componente maioritário é o amido.

Face ao exposto anteriormente, constituiu objetivo geral do presente trabalho o desenvolvimento de um sucedâneo de cereais de pequeno-almoço, sem glúten, reaproveitando dois subprodutos da indústria agroalimentar portuguesa, o repiso de tomate e a castanha sem características comercializáveis, constituindo assim uma fonte inovadora de compostos bioativos e de energia.

Os objetivos específicos deste estudo foram os seguintes:

- avaliar os efeitos das composições das misturas (%repiso de tomate e %farinha de castanha) e das diferentes condições do processo de extrusão-cozedura (temperatura e velocidade de parafuso) nas propriedades físicas e químicas dos extrudidos finais;
- avaliar as alterações que ocorrem nas propriedades físicas dos extrudidos após imersão em leite, durante diferentes períodos de tempo;
- comparar os resultados obtidos nas determinações analíticas das propriedades físicas e químicas dos extrudidos, produzidos numa extrusora com fieira capilar, com os resultados obtidos nas mesmas determinações analíticas dos extrudidos produzidos numa extrusora com fieira laminar (Fonseca, 2011).

II - Enquadramento Teórico

1. Alimentos Funcionais

Na última década tem-se observado algumas mudanças no que diz respeito à compreensão sobre qual o papel que os alimentos desempenham na saúde humana. Diversos estudos científicos comprovam que alguns alimentos, para além de fornecerem uma componente energética e nutrientes essenciais para o desenvolvimento do organismo, possuem compostos capazes de produzir efeitos bastante positivos na saúde e bem-estar dos consumidores (Betoret *et al.*, 2011). Estes estudos vêm no seguimento de uma nova tendência global, na qual os consumidores apresentam um interesse crescente em perceber qual a contribuição que os alimentos e alguns dos seus compostos têm para uma vida mais prolongada e para o bem-estar pessoal, através da prevenção de doenças como o cancro, doenças cardiovasculares, diabetes e osteoporose. Como resultado destas tendências emergentes surgiu um novo termo – **alimentos funcionais** (Grajek *et al.*, 2005).

Os alimentos funcionais são aqueles que, para além de cumprir as funções nutritivas básicas, oferecem ainda compostos dotados de bioatividade, benéficos para a saúde, que reduzem o risco de aparecimento de algumas doenças (Raghuveer, 2009). A procura crescente pelos alimentos funcionais pode ser explicada pelo aumento dos custos dos serviços de saúde, pelo aumento da esperança média de vida e pelo desejo da população idosa em procurar alternativas que possam melhorar a qualidade dos seus últimos anos de vida (Betoret *et al.*, 2011).

Atualmente, os compostos funcionais com maior importância e mais frequentemente utilizados são os pré-bióticos, os probióticos, os antioxidantes, as vitaminas e o cálcio. Tem sido concedida prioridade à produção de probióticos, pré-bióticos e extração de compostos antioxidantes a partir de materiais vegetais através processos otimizados que garantem a redução de perdas destes componentes (Grajek *et al.*, 2005).

1.1 Probióticos

Os **probióticos** podem ser definidos como “microrganismos vivos que quando administrados em quantidades adequadas, proporcionam efeitos benéficos para a saúde do seu hospedeiro” (Guarner & Schaafsma, 1998).

Para atingirem o estatuto de probióticos os microrganismos necessitam de cumprir determinados critérios relacionados com a segurança, efeitos funcionais e propriedades tecnológicas. Atualmente existe uma vasta gama de probióticos incorporados em alimentos fermentados, com destaque para o iogurte. Algumas estirpes selecionadas de *Lactobacillus*, *Bifidobacterium*, *Streptococcus*, *Lactococcus* e *Saccharomyces* são exemplos de probióticos que influenciam, de uma forma positiva, a saúde dos consumidores. De entre os múltiplos benefícios associados ao consumo de probióticos destacam-se a produção de algumas enzimas digestivas, vitaminas e substâncias antibacterianas, redução do

nível de colesterol no sangue, estimulação das funções imunitárias, supressão de infeções bacterianas e melhoria da absorção de cálcio (Grajek *et al.*, 2005; FAO/WHO, 2006).

1.2 Prebióticos

Os **prebióticos** podem ser categorizados como ingredientes não digeríveis ou de pouca digestibilidade que beneficiam o consumidor através do estímulo seletivo do crescimento ou da atividade de um número limitado de bactérias no cólon (Gibson Roberfroid, 1995). Este processo é desencadeado por alguns hidratos de carbono fermentescíveis, que não são digeridos ou cuja digestão é de pequena extensão no intestino delgado, que estimulam, preferencialmente, o crescimento de bifidobactérias e algumas bactérias gram-positivas pertencentes ao grupo dos probióticos. Os frutoligossacáridos (FOS), nomeadamente a inulina, o amido resistente e os galactoligossacáridos são os prebióticos mais utilizados na nutrição humana. Algumas das fontes naturais de pré-bióticos são a chicória, cebola, alho, espargos, banana, tomate e a alcachofra (Grajek *et al.*, 2005; Saad, 2006).

1.3 Antioxidantes

Os **antioxidantes** podem ser definidos como substâncias que quando presentes nos alimentos, em determinadas concentrações, retardam ou inibem a oxidação de substratos oxidáveis (Pereira, 2010). Diversos estudos comprovam que, pelo facto de serem intercetores de radicais livres, os antioxidantes protegem as células humanas e reduzem os danos causados pela oxidação, desempenhando um papel importante na prevenção de doenças como o cancro e algumas doenças cardiovasculares (Grajek *et al.*, 2005).

Os antioxidantes podem ser divididos em dois grupos distintos tendo em consideração a sua origem:

- **Antioxidantes de Síntese:** Compostos antioxidantes obtidos por manipulação laboratorial. A incorporação deste tipo de antioxidantes em produtos alimentares é limitada, podendo, em determinados casos, ser proibida por falta de dados toxicológicos conclusivos. Alguns exemplos deste tipo de compostos são o butil-hidroxianisol (BHA), o butil-hidroxitolueno (BHT), a t-butil-hidroquinona (TBHQ) e os ésteres de ácido gálico (Pokorny *et al.*, 2005);
- **Antioxidantes Naturais:** Fitoquímicos com bioatividade extraídos a partir de tecidos de vegetais e animais ou que se formam durante o processamento de alimentos de origem vegetal ou animal. O interesse neste tipo de compostos, em detrimento dos antioxidantes sintéticos, tem-se vindo a acentuar cada vez mais uma vez que os antioxidantes naturais

apresentam menores riscos toxicológicos para o consumidor. Os antioxidantes naturais mais comuns são os carotenoides, as vitaminas (C e E) e os compostos fenólicos;

Atividade antioxidante

A atividade antioxidante pode ser definida como a capacidade de resgatar radicais- livres, sendo este o principal mecanismo de ação dos compostos antioxidantes (Duarte, 2011).

Os radicais livres são subprodutos de processos metabólicos que podem provocar reações de oxidação nos componentes celulares devido à sua elevada reatividade. Estas reações oxidativas são levadas a cabo por radicais livres resultantes do metabolismo aeróbio conhecidos como espécies reativas do oxigénio (ROS) (Moreira, 2011).

As ROS mais comuns são o anião superóxido, o radical hidroxilo e o peróxido de hidrogénio. (Vieira, 2006; Rajkumar *et al.*, 2010;)

A avaliação da atividade antioxidante dos alimentos é uma metodologia de análise essencial nos dias de hoje, uma vez que permitem avaliar o potencial bioativo de determinados produtos, além de contribuir para a compreensão dos efeitos de determinados processamentos nos compostos bioativos presentes na matriz alimentar.

Os métodos de avaliação da atividade antioxidante mais utilizados são o FRAP, ORAC, TEAC, ABTS e DPPH (Badarinath *et al.*, 2010; Duarte, 2011):

- FRAP (*Ferric-reducing antioxidant power*) - é um método colorimétrico que mede a capacidade dos antioxidantes em reduzir o complexo férrico-tripiridiltriazina, de cor azul intensa, à sua forma ferrosa, alterando assim a sua absorvância;
- ORAC (*Oxygen radical absorbing capacity*) - avalia a capacidade de captação do radical peróxido (ROO[•]), o radical livre mais abundante;
- ABTS - este método baseia-se no princípio da formação de um catião radical relativamente estável (ABTS⁺), quando o radical ABTS (2,2 – azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico)) reage com a peroxidase, produzindo uma solução de cor verde-azulada que é alterada na presença de antioxidantes;
- DPPH – é um método que avalia a capacidade dos antioxidantes em reduzir o radical livre DPPH (1,1-difenil-2,2-picrilhidrazila). O DPPH produz uma solução violeta em metanol que muda para a coloração amarelada quando o radical reage com os antioxidantes;

Método de QUENCHER

Os métodos de avaliação da atividade antioxidante mais frequentemente utilizados pressupõem uma fase prévia de preparação da amostra a avaliar, através da obtenção de um extrato. Este procedimento tem como objetivo garantir a solubilização de todos os compostos antioxidantes que podem ter diferentes polaridades ou que podem estar ligados, por ligações covalentes, a compostos insolúveis na matriz dos alimentos. No entanto, alguns processos de extração implicam a aplicação de reações químicas, como a hidrólise, que alteram a estrutura do alimento, pelo que o extrato resultante deixa de ser uma representação fiel do potencial antioxidante do produto em questão.

Para contornar este problema foi desenvolvido o método de QUENCHER (**QU**ick, **E**asy, **N**ew, **CHE**ap and **R**e producible), que permite a avaliação direta da atividade antioxidante, sem recurso a uma extração prévia (Figura 1) (Gokmen *et al.*, 2009).

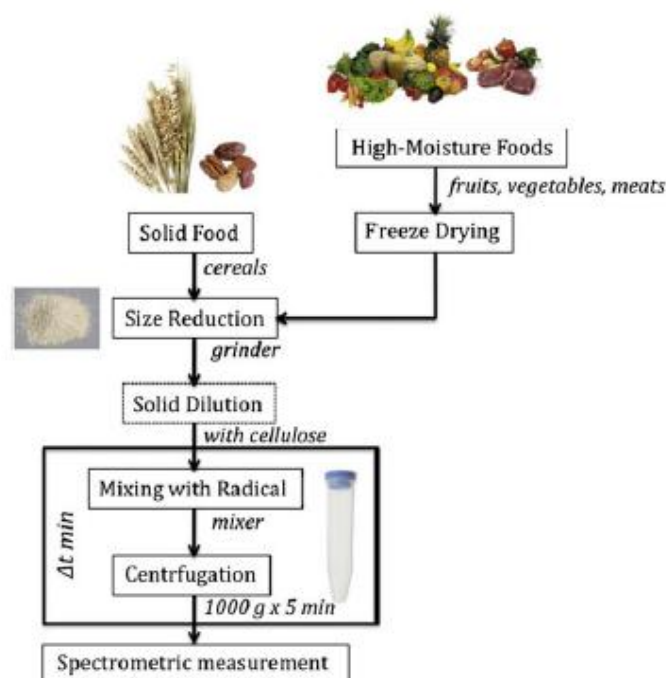


Figura 1- Representação esquemática do método direto de QUENCHER (Gokmen *et al.*, 2009)

Este processo ocorre através da colocação da matriz a avaliar em contacto direto com os radicais-livres, como por exemplo o DPPH ou ABTS que são os mais utilizados (Gokmen *et al.*, 2009).

Através da utilização deste método são apenas necessários pré-tratamentos de redução de dimensões, através de trituração, e, no caso de se tratar de produtos com um elevado teor de humidade, é aconselhável a aplicação de liofilização para remoção da água (Serpen *et al.*, 2008).

A utilização deste método, comparativamente com os métodos de avaliação da capacidade antioxidante convencionais, tem inúmeras vantagens, não só em termos de poupança de tempo e de custos (associados aos procedimentos de extração), mas também a nível de fiabilidade, uma vez que permite o contacto dos radicais com ambas as frações da matriz, solúvel e insolúvel, sem que haja risco de destruição de compostos por via química durante a pré-tratamentos de extração. No entanto este método poderá não dosear alguns compostos antioxidantes devido a limitações difusionais que impedem o contacto entre o radical e os compostos.

2. Valorização de Subprodutos da Indústria Agroalimentar

O enorme desenvolvimento da indústria agroalimentar, que se tem verificado ao longo das últimas décadas, teve como consequência direta o aumento da produção de resíduos e subprodutos industriais. Desta forma, a problemática do escoamento destes resíduos e subprodutos ganha cada vez mais importância, surgindo a necessidade de arranjar alternativas viáveis para o reaproveitamento dos mesmos, uma vez que a sua destruição acarreta, na maioria dos casos, problemas ambientais (Aghajanzadeh-Golshani *et al.*, 2010). Esta importância torna-se ainda mais relevante quando se trata de um sector com elevado peso na economia de um país, como é o caso das indústrias agroalimentares. Consequentemente, as grandes empresas industriais já não consideram os seus resíduos como um desperdício, mas sim uma nova matéria-prima para outros processos, capaz de gerar capital ao invés de ser uma fonte de despesas adicionais.

Existe um número elevado de subprodutos da indústria agroalimentar que têm potencial para a alimentação animal, especialmente para a alimentação de ruminantes. Os cereais, que representam uma grande fração da alimentação animal, podem ser substituídos por estes subprodutos, minimizando-se, desta forma, a competição entre a nutrição humana e animal. Além disto, a utilização de subprodutos da indústria agroalimentar para a alimentação animal oferece vantagens económicas, uma vez que as rações convencionais são, geralmente, produtos de elevado valor. (Mirzaei-Aghsaghali & Naser, 2008).

Mais recentemente, tem-se verificado que alguns dos subprodutos que são aproveitados para alimentação animal poderão ser bastante interessantes para a alimentação humana devido às suas excelentes características nutricionais e ao seu enorme potencial bioativo. Consequentemente têm surgido esforços que visam o desenvolvimento de novos produtos alimentares e extração de compostos bioativos a partir destes subprodutos de interesse, alargando assim as opções de reaproveitamento e valorização dos mesmos.

2.1 Valorização de Repiso de Tomate e de Castanha com características não comercializáveis

Em Portugal a indústria hortofrutícola representa um dos sectores com maior peso na economia nacional. A indústria de transformação de tomate é uma das principais produções horto industriais a nível nacional, através da qual se produz, anualmente, elevados volumes de um subproduto, denominado de repiso de tomate.

Em circunstâncias semelhantes encontra-se a indústria da castanha que, embora apresente um peso menor na produção horto industrial quando comparada com o tomate, produz quantidades apreciáveis de produtos com características não comercializáveis que constituem um subproduto.

Tendo em consideração a o potencial bioativo e nutritivo de ambos os subprodutos, repiso de tomate e castanha não comercializável, além da necessidade de escoamento dos mesmos, torna-se bastante interessante estudar possibilidades para a sua utilização e valorização.

2.1.1 Repiso de Tomate

Produção Nacional de Tomate

No grupo dos Hortícolas Frescos o tomate é o produto hortícola nacional mais competitivo em termos agroindustriais (INE - Estatísticas Agrícolas, 2012).

Em 2011 o tomate para consumo fresco foi a hortícola que registou maior volume de produção com cerca de 94 537 toneladas, sendo que 70 722 toneladas, cerca de 87% da produção total, foram produzidas em estufa/abrigo alto. Para além de ser líder de produção dos Hortícolas Frescos, o tomate para indústria é uma das principais e mais competitivas produções horto industriais a nível nacional. Durante a campanha de 2011 foram processados cerca de 1 150 827 toneladas de tomate, a maioria destinada à produção de concentrado de tomate (INE - Estatísticas Agrícolas, 2012). Durante este processamento gera-se um subproduto, o repiso de tomate, que representa 5% do volume total de tomate processado, ou seja, no ano de 2011 estima-se que se tenha gerado cerca de 57 541 toneladas deste subproduto.

Composição nutricional

Quadro 1 - Composição química do repiso de tomate em base seca (adaptado Del Valle *et al*, 2006)

Componentes	Composição do repiso de tomate em base seca (%)
Fibra	59
Proteína Total(*)	19
Substâncias Pécicas	8
Gordura Total	6
Minerais	4

(*) Método de Kjeldhal

Pela observação do Quadro 1 é possível constatar que os constituintes maioritários do repiso de tomate são as fibras e as proteínas. É ainda uma boa fonte natural de vitamina B1 e licopeno (20 ppm) (Dehghan-Shoar *et al.*, 2010), sendo ainda uma fonte razoável de vitaminas A e B2 (Aghajanzadeh-Golsha *et al.*, 2010).

Uma vez que este subproduto é constituído essencialmente por películas e sementes, de elevado valor nutritivo e bioativo, a sua valorização pode constituir um contributo para o desenvolvimento sustentável do sector agroalimentar através de um completo aproveitamento das matérias-primas.

Atualmente o repiso de tomate tem como destino a alimentação animal, devido, sobretudo, ao seu elevado teor proteico. No entanto, o facto de constituir uma boa fonte de licopeno e fibra (solúvel e insolúvel), torna o repiso de tomate um subproduto que pode ser bastante valorizado, através da sua utilização na indústria alimentar ou farmacêutica. A utilização e reaproveitamento do repiso de tomate encontra-se, de certa forma, limitada pelo facto de este produto ser constituído por cerca de 75% de água, o que o torna bastante propenso a degradação microbiológica. Para contornar este problema é habitual proceder-se a uma secagem do repiso de tomate, processo este que inflaciona, de forma acentuada, o preço final deste subproduto. Torna-se então imperativo explorar alternativas para a remoção de água do repiso de tomate, para que deste modo se aumente a viabilidade do reaproveitamento do mesmo.

Licopeno

O licopeno é um carotenoide lipofílico com um elevado poder antioxidante, responsável pela pigmentação vermelha do tomate e de outros vegetais. Do ponto de vista estrutural é considerado um hidrocarboneto polinsaturado, de cadeia linear, com cerca de treze ligações covalentes duplas, onze das quais são conjugadas, sendo esta estrutura responsável pelas suas principais propriedades: poder antioxidante, cor e solubilidade em lípidos (Leticia *et al.*, 2003)

A maior fonte natural de licopeno é o tomate que representa cerca de 85% da ingestão diária mundial deste potente antioxidante. Estudos *in vitro* mostram que o licopeno é duas vezes mais potente que o β -caroteno e dez vezes mais potente que o α -tocoferol em termos de capacidade de supressão de radicais livres, nomeadamente os derivados do oxigénio (Agarwal & Rao, 2000).

Embora na natureza se apresente, predominantemente, na forma de isómero *trans* (configuração mais estável em termos termodinâmicos), a exposição à luz, temperaturas elevadas e a ocorrência de certas reações químicas, na presença de catalisadores, podem induzir a isomerização do licopeno para a sua configuração menos estável, os isómeros *cis*. Os isómeros *cis* do licopeno podem ser encontrados predominantemente nos produtos transformados da indústria do tomate, uma vez que o processamento em questão envolve, quase sempre, a aplicação de energia térmica.

Vários estudos mostram que a biodisponibilidade e absorção de licopeno é significativamente superior nos derivados do tomate termicamente processados, comparativamente com o tomate em fresco. Isto deve-se ao facto de os isómeros *cis* possuírem diferentes propriedades físicas e químicas relativamente ao isómero *trans*, nomeadamente a maior solubilidade em soluções lipofílicas e a menor tendência para formar agregados sob a forma cristalina, facilitando assim o seu transporte para as células e estando mais disponíveis para serem utilizados em mecanismos fisiológicos e processos metabólicos (Shi *et al.*, 2002). Para potenciar esta biodisponibilidade os derivados do tomate devem ser ingeridos juntamente com uma fonte de lípidos, como por exemplo azeite e óleos vegetais.

Para além da isomerização existem outros fatores que afetam a biodisponibilidade do licopeno como é o caso da estrutura e composição dos alimentos. O licopeno encontra-se, predominantemente, no interior dos cloroplastos, integrado num complexo proteico que se encontra ligado entre si por membranas hidrofílicas. Assim a aplicação de danos à estrutura do tomate, como por exemplo através de trituração, vai aumentar a biodisponibilidade do licopeno por destruição das paredes celulares e dos complexos de proteínas onde o licopeno está retido (Roca, 2009).

As capacidades terapêuticas do licopeno têm sido amplamente estudadas, sendo-lhe atribuídas inúmeras potencialidades na prevenção de algumas doenças.

Segundo Agarwal & Rao (2000) a ingestão de licopeno está associada à diminuição da incidência de doenças cardiovasculares e diversos tipos de cancro, incluindo cancro da próstata e cancro da mama. Para beneficiar dos efeitos preventivos deste composto, é recomendado um consumo diário de cerca de 6mg a 15mg de licopeno (Kun *et al.*, 2006)

Fibra Alimentar

Segundo Trowell, *et al.* (1976), a fibra alimentar consiste nos polissacáridos e lenhina das plantas que são resistentes à hidrólise por parte das enzimas digestivas dos humanos. Mais tarde, no ano 2000, a American Association of Cereal Chemists (AACC) definiu a fibra dietética como sendo a porção edível das plantas ou hidratos de carbono análogos que são resistentes à digestão e absorção por parte do intestino delgado humano, com fermentação completa ou parcial no intestino grosso. As fibras alimentares podem ser divididas em dois grandes grupos: fração solúvel e fração insolúvel. Esta

divisão tem como base nas suas características químicas, físicas e funcionais (Lattimer & Haub, 2010).

A fração **insolúvel** diz respeito às fibras que não são solúveis em água, não formando géis e a sua fermentação é muito limitada. Delas fazem parte a celulose, algumas hemiceluloses, amido resistente e a lenhina. A farinha de trigo, farelo de trigo e vegetais são algumas das fontes naturais deste tipo de fibras (Thebaudin *et al.*, 1997; Lattimer & Haub, 2010).

A fração **solúvel** em água das fibras tem a capacidade de formar géis e é facilmente fermentada no intestino grosso. Desta fração solúvel fazem parte as pectinas, gomas, mucilagens e algumas hemiceluloses. As fibras solúveis podem ser encontradas nos feijões, aveia, ervilhas, citrinos, maçãs, cenouras e cevada (Thebaudin, *et al.*, 1997; Lattimer & Haub, 2010).

De acordo com De Vries (s.d.) o consumo de fibra alimentar começou a ser relacionado com a prevenção de algumas doenças a partir da década de 70 quando o cirurgião britânico Thomas L. Cleave reportou um menor índice de cancro nas comunidades rurais africanas cuja alimentação incluía uma grande porção de alimentos ricos em fibra alimentar. Poucos anos depois os especialistas médicos Burkitt e Trowell concluíram que a falta de alimentos integrais leva à carência de fibra alimentar (removida durante o processamento e utilizada na alimentação animal), sendo responsável pelo aumento da incidência de determinadas doenças.

O benefício mais notório relacionado com o consumo de fibra insolúvel é o seu efeito laxante que contribui para a manutenção de um bom trânsito intestinal. As fibras insolúveis, que são pouco fermentescíveis no cólon, possuem uma maior capacidade de retenção de água que promove os mecanismos laxantes. Desta forma elimina-se a obstipação intestinal e reduz-se a incidência de hemorroidas, hérnias, apendicite e flebite (DeVries, s.d.; Amaral *et al.*, s.d.).

Apesar de não serem tão eficientes em promover mecanismos laxantes como as fibras insolúveis, as fibras solúveis exercem o mesmo efeito positivo através de um mecanismo diferente. As fibras solúveis são fermentadas no cólon, levando à formação e acumulação de uma quantidade substancial de massa bacteriana capaz de reter água, gerando propriedades fecais semelhantes às registadas com a fibra insolúvel (DeVries, s.d.; Amaral *et al.*, s.d.). A diminuição do risco de doenças cardiovasculares está relacionada com o aumento do consumo de fibras alimentares, nomeadamente fibras solúveis, uma vez que estas reduzem a incidência de alguns fatores de risco tais como a diabetes e os altos níveis de colesterol. O consumo regular de fibra alimentar é benéfico para indivíduos que sofrem de diabetes uma vez que os alimentos ricos em fibra estabilizam os níveis de glucose no sangue. O aumento da ingestão de fibra solúvel está também associado à redução do colesterol total e LDL (“mau” colesterol), conseguindo, simultaneamente, manter ou até aumentar os níveis de colesterol HDL (“bom” colesterol”) (Sánchez-Muniz, 2012; De Vries, s.d.).

2.1.2 Castanha

A castanha (*Castanea sativa* Mill.) é o fruto da árvore de grande longevidade e porte elevado designada por castanheiro, típico dos países mediterrâneos do continente Europeu (Rodrigues Pires, 1991).

A sua utilização na alimentação humana remonta aos primórdios da civilização. Até às primeiras décadas do século XX, a castanha constituiu uma das principais reservas alimentares, quer para humanos, quer para animais. Com a progressiva alteração dos hábitos alimentares das populações rurais, o castanheiro, como cultura de subsistência pouco exigente, foi sendo relegado para os terrenos menos férteis, dando lugar a outras culturas como as batatas e os cereais (Cambra R., 1986). Para além disto, a introdução de espécies exóticas de castanha em Portugal trouxe consigo as duas principais doenças dizimadoras do castanheiro, a “tinta do castanheiro” e o “cancro”, ambas provocadas por fungos, que contribuíram para o declínio desta cultura a nível nacional (Lage, 2006).

No entanto, nos últimos anos, assistiu-se a um aumento do interesse por esta cultura, facto que incentivou a produção de castanha em Portugal, levando à criação e atribuição de designações DOP em quatro importantes zonas de produção (Lage, 2006):

- Terra Fria Transmontana;
- Carrazedo Montenegro/Padrela;
- Soutos da Lapa;
- Castanha de Marvão/Portalegre;

Produção e Comércio

Segundo dados oficiais da FAOStat (<http://faostat.fao.org/>), em 2010 a produção mundial de castanha ascendeu a 1 994 996 de toneladas, sendo a China o maior produtor mundial, com um volume total de 1 620 000 de toneladas, o que representa cerca de 81% da produção mundial total. No segundo lugar da produção mundial de castanha em 2010 encontra-se a República da Coreia com um volume anual de 68 630 toneladas, seguida pela Turquia e a Bolívia cada uma com uma produção anual de 59 171 toneladas e 53 577 toneladas respetivamente. Em 2010 Portugal foi o 7º maior produtor mundial de castanha, com uma produção que ascendeu às 22 400 toneladas, produção esta que foi apenas ultrapassada pela Itália e pelo Japão que obtiveram uma produção anual de 42 700 toneladas e 23 500 toneladas, respetivamente. No mesmo ano, a Europa registou um volume total de produção de cerca de 107 592 toneladas que correspondem a cerca de 5,4% da produção mundial total.

Em 2009 a exportação de castanha representou cerca 9% do volume de exportação total de frutos em Portugal, gerando uma receita estimada de 19 170 129 de euros (GPP 2011).

As castanhas são, maioritariamente, consumidas em fresco, consumo esse que se deve às suas agradáveis características organoléticas e, também, ao aumento do interesse dos consumidores por produtos orgânicos (Correia, 2010).

A transformação da castanha em Portugal centra-se, sobretudo, na produção de castanha congelada, o que gera quantidades apreciáveis de subprodutos por falta de calibre, castanha partida, etc. Destes subprodutos podem obter-se produtos de valor acrescentado, como é o caso da farinha de castanha e o doce de castanha, que vão permitir o escoamento destes excedentes. A farinha de castanha e o doce de castanha poderão posteriormente ser utilizados na confeção de outros produtos como *snacks* extrudidos, gelados, iogurtes e produtos de pastelaria.

No mercado nacional, a castanha congelada é adquirida pelas grandes superfícies de venda. Já a castanha para consumo em fresco destina-se, não só às grandes superfícies de venda, mas também aos mercados abastecedores dos grandes centros urbanos e a pequenos mercados retalhistas. A castanha de calibre pequeno (inferior a 30 mm) é normalmente canalizada para a indústria de congelação enquanto a castanha de calibre médio e grado se destina ao consumo em fresco ou à indústria de confeitaria (GPP 2007).

Composição Nutricional

Em termos de perfil nutricional genérico, a castanha pode ser considerada como um fruto pobre em gordura, rico em hidratos de carbono (sobretudo amido) e com um elevado teor de água.

Quadro 2- Composição e valor energético do miolo de castanha (adaptado de Tabela da Composição de Alimentos, Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge)

Componentes	Composição da castanha por 100g de produto edível
Valor Energético	185 kcal
Água	48,5 g
Proteína	3,1 g
Gordura Total	1,1 g
Glúcidos totais	39,8 g
Amido	30 g
Fibra Alimentar	6,1 g
Vitamina C	51 mg
Folatos	61 µg
Potássio	500 mg
Fósforo	63 mg
Magnésio	33 mg
Cálcio	20 mg

Através da análise do Quadro 2 verifica-se que o maior constituinte da castanha é a água, representando quase 50% da massa total do fruto. O amido é o segundo maior componente da castanha, representando cerca de 58% da massa total do fruto relativamente à matéria seca do mesmo. A fibra alimentar surge como o terceiro maior componente da castanha, seguido da proteína e dos lípidos, sendo que este último macronutriente é sobretudo constituído por ácidos gordos insaturados, nomeadamente o ácido linoleico (ómega-6).

O teor de vitamina C (51mg) é, também ele, bastante interessante uma vez que é bastante semelhante ao de alguns citrinos como a laranja (57mg) e o limão (55 mg). É ainda importante salientar o elevado teor de potássio presente na castanha (500mg) que é semelhante ao encontrado nas nozes (500 mg) e superior ao da banana (425 mg).

Segundo De Vasconcelos *et al.* (2009) a castanha é ainda uma boa fonte de compostos antioxidantes, nomeadamente compostos fenólicos, associados à prevenção de diversas doenças.

Amido

O amido ocorre em todas as partes das plantas superiores, podendo apresentar-se sob a forma transitória acumulando-se nos cloroplastos, onde a fotossíntese tem lugar, ou sob a forma permanente acumulando-se, durante a maturação, nos órgãos de reserva da planta (amiloplastos). Durante a fase de germinação o amido é armazenado é degradado e utilizado como fonte energética (Medcalf, 1973).

Na natureza, o amido encontra-se sob a forma de grânulos que crescem por via contínua decorrente da deposição de polissacáridos na superfície do grânulo em crescimento. Muitas vezes estes grânulos mostram anéis de crescimento que representam conchas concêntricas em camadas alternadas de alto e baixo índice refrativo, densidade, cristalinidade ou suscetibilidade ao ataque químico e enzimático (Correia, 2010).

O amido é um material bastante utilizado em diversas indústrias como a indústria alimentar, têxtil e farmacêutica. São extraídas, aproximadamente, 60 milhões de toneladas de amido, a nível mundial, a partir de diversos tipos de cereais, tubérculos e raízes de plantas. Cerca de 60% do amido extraído é utilizado na indústria alimentar e 40% tem como destino a indústria farmacêutica e outras indústrias que não a alimentar, como por exemplo a indústria têxtil e indústria do papel (Correia, 2010).

As funcionalidades do amido são muito diversificadas, podendo este ser utilizado como espessante, excipiente, estabilizante, agente gelificante, etc.

O amido é, essencialmente, um polímero de α -D-glucose, contendo ainda outros constituintes (fósforo e azoto), presentes em menor quantidade, que podem afetar as suas propriedades. Do ponto de vista de composição química o amido é definido como um homopolissacárido constituído, principalmente, por duas frações (Hoseney, 1986):

- Amilose – É considerada um polímero essencialmente linear, constituído por unidades de glucose que se encontram unidas através de ligações glicosídicas $\alpha - 1,4$. Apresenta poucas ramificações e representa cerca de 25% do amido;
- Amilopectina – Constitui a fração do amido composta por polímeros altamente ramificados. É constituída por unidades de glucose que se encontram unidas através de ligações glicosídicas $\alpha - 1,4$, tendo periodicamente ligações $\alpha - 1,6$. É o maior constituinte do amido representando cerca de 75% da fração total do mesmo.

A proporção de amilose e amilopectina no amido pode ser variável, consoante a espécie vegetal considerada e a variação genética dentro da espécie, uma vez que existem amidos “cerosos” (*waxy starches*) constituídos maioritariamente por amilopectina. (Hoseney, 1986).

Propriedades Funcionais do Amido

As propriedades funcionais desempenham um papel importante no comportamento dos alimentos ou dos seus ingredientes durante a preparação, processamento e armazenamento, afetando as características sensoriais dos mesmos.

O amido possui diversas características tecnológicas que determinam a sua aplicação:

- Capacidade de intumescimento
- Gelatinização
- Retrogradação (Gelificação)
- Claridade das pastas
- Suscetibilidade Enzimática

No seu estado natural os grânulos de amido não são solúveis em água fria, formando apenas suspensões concentradas. No entanto, quando uma suspensão aquosa de amido é aquecida, ocorre uma rutura de ordem molecular dentro do grânulo (quebra de pontes de hidrogénio) e este começa a intumescer. Esta alteração do grânulo só tem início a partir de uma temperatura crítica, denominada temperatura de gelatinização, que varia consoante a origem do amido. (Polesi, 2009).

A par do intumescimento ocorrem ainda outras alterações irreversíveis como a fusão cristalina, a perda de birrefringência, exsudação de componentes moleculares (amilose) do grânulo para a solução, o desenvolvimento de viscosidade e a solubilização do amido. Este conjunto de reações químicas e transformações estruturais denomina-se gelatinização do amido, sendo esta a forma onde a suscetibilidade enzimática é consideravelmente aumentada. Após o início da gelatinização as pontes de hidrogénio continuam a ser quebradas e o intumescimento dos grânulos continua até que, por perda de resistência às tensões mecânicas e térmicas, ocorre a rutura dos mesmos e a estrutura granular deixa de existir (Lineback & Rasper, 1988).

Quando a pasta de amido é arrefecida as cadeias tornam-se menos energéticas, fazendo com que as cadeias de amilose se associem por pontes de hidrogénio com moléculas de amilose adjacentes, formando uma estrutura ordenada, sendo que este processo é conhecido como **retrogradação**. À medida que ocorre o envelhecimento do gel, ou devido a fenómenos de congelação-descongelação, as cadeias de amido tendem a interagir fortemente entre si e a água é forçada a abandonar o sistema (sinérese) (Polesi, 2009).

Durante a retrogradação o gel de amido torna-se menos solúvel em água, mais resistente à hidrólise, mais firme e opaco. A claridade da pasta é uma das características mais importantes das pastas de amido, tendo grande interesse para a aceitabilidade dos produtos. Por exemplo, para recheios de tortas a pasta deve ser transparente, enquanto para pudins pré-preparados deve ser opaca, sendo que, neste último caso, se deve utilizar amidos com alta tendência para retrogradação pois estes produzem pastas mais opacas (Biliaderis, 1992).

O processo de retrogradação pode ser influenciado pela presença de solutos como lípidos, açúcares, sais e ácidos. Por exemplo, os açúcares competem com o amido pela água o que resulta na inibição da hidratação, intumescimento e rutura dos grânulos. Outro exemplo é a ação de ácidos que, em alimentos com pH menor que 4, provocam o maior intumescimento dos grânulos de amido e aumentam a sua fragilidade (Leach, 1965).

3. Cereais de Pequeno-Almoço

O consumo de cereais cozinhados (trigo, aveia, cevada) é uma prática gastronómica comum desde há algumas centenas de anos atrás, prática esta que ainda hoje se mantém bastante popular. No entanto o consumo de produtos pré-processados feitos à base de cereais, como os “*ready-to-eat cereals*” (cereais de pequeno-almoço prontos a consumir) é um conceito relativamente recente (Bouvier, 2001).

O grande desenvolvimento da indústria dos cereais de pequeno-almoço teve início por volta de 1906 nos Estados Unidos da América, quando Will Keith Kellogg lançou para o mercado os *Cornflakes*. O sucesso alcançado por este produto possibilitou a expansão do mercado dos cereais de pequeno-almoço que representa hoje uma fração bastante considerável no mercado global dos alimentos (Bouvier, 2001).

Atualmente são consumidas cerca de 3 milhões de toneladas de cereais de pequeno-almoço anualmente, sendo que na Europa a produção anual deste tipo de produtos ascende a 1,1 milhões de toneladas anuais (Bouvier, 2001; Ceereal – European Breakfast Cereal Association).

Segundo dados da European Breakfast Cereal Association (Ceereal), a Irlanda é o país com o maior consumo anual de cereais de pequeno-almoço *per capita* (7,99kg), enquanto a Itália se apresenta com o menor consumo *per capita* anual (0,89kg). Neste panorama Portugal encontra-se na 6ª posição a nível europeu, com um consumo *per capita* de cerca de 2,40kg anuais.

Consumo de Cereais de Pequeno-Almoço na UE

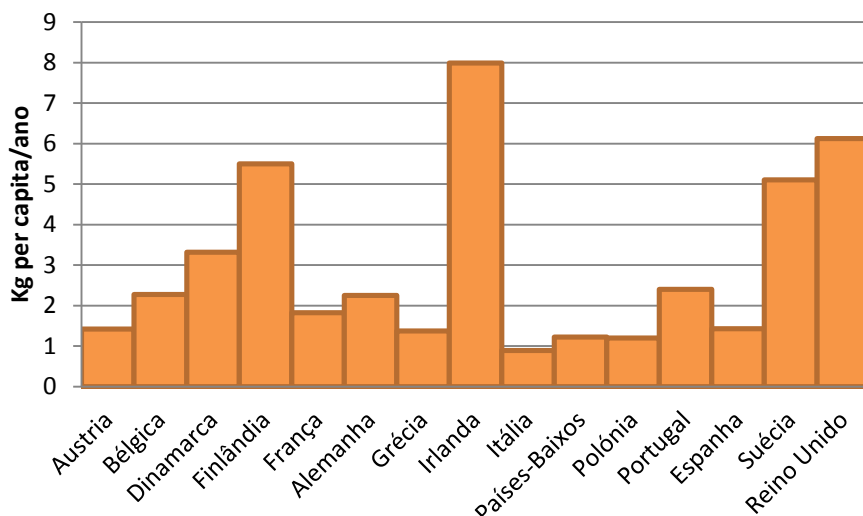


Figura 2 - Consumo anual *per capita* de cereais de pequeno-almoço em alguns países da União Europeia (adaptado de CEEREALS, 2011)

Ao longo dos anos, a popularidade e notoriedade dos cereais de pequeno-almoço tem vindo a aumentar junto dos consumidores. Este aumento deve-se não só às suas características sensoriais, mas também à componente nutricional deste tipo de produto e à sua conveniência e facilidade de preparação. Os cereais de pequeno-almoço são habitualmente consumidos juntamente com leite, constituindo assim uma refeição prática que fornece, em simultâneo, uma elevada componente energética (amido), baixo teor de gordura e uma matriz benéfica para a saúde, composta por vitaminas, minerais e fibras.

Existem evidências de que os indivíduos que consomem cereais de pequeno-almoço, na primeira refeição do dia, apresentam melhor perfil nutricional global, mostrando melhorias no funcionamento cognitivo e são menos propensos ao excesso de peso (Schwartz *et al.*, 2008).

Do ponto de vista tecnológico os cereais de pequeno-almoço são produtos produzidos, maioritariamente, a partir de endosperma de cereais, que, de uma forma geral, se podem apresentar sobre a forma de flocos (produzidos por cozedura e flocagem) ou de extrudidos texturizados (produzidos por extrusão-cozedura) (Martins, 1990)

O processo de extrusão-cozedura desempenhou um papel importante e decisivo na inovação e desenvolvimento dos cereais de pequeno-almoço ao longo das últimas três décadas. As características de cozedura utilizadas no processo de extrusão-cozedura tornaram possível o processamento de qualquer tipo de cereais e formulações com uma base amilácea, atingindo um elevado índice de produtividade e uma enorme diversidade de produtos. Estes factos podem ser explicados pelas condições operacionais divergentes que se verificam em cada um dos processos. Por um lado, o processo de cozedura hidrotérmica convencional é realizado em *batch*, a temperaturas que podem variar entre os 90°C e os 110°C com um tempo de residência entre 1 e 3 horas, enquanto a extrusão-cozedura é um processo termomecânico contínuo, que opera a elevadas

temperaturas (140-200°C) com um tempo de residência de apenas alguns segundos. (Karwe *et al.*, 1992)

Além dos seus atributos como as propriedades dietéticas, conveniência e segurança, os cereais de pequeno-almoço apresentam características sensoriais, como o sabor e a textura, que influenciam muito a aceitação por parte dos consumidores.

Diversos estudos de consumidor revelaram que a textura é um dos atributos sensoriais mais importantes dos cereais de pequeno-almoço, em termos de critérios de qualidade do produto (Marzec & Lewicki, 2004). Stanley (1986) afirma que a textura de cereais extrudidos depende, maioritariamente, dos parâmetros do processo de extrusão, realçando ainda que a composição química das matérias-primas desempenha também um papel importante na textura do produto extrudido.

4. Extrusão-Cozedura

Nas últimas décadas a tecnologia de extrusão, amplamente conhecida na indústria dos plásticos, tornou-se bastante popular na indústria agroalimentar devido às vantagens que apresenta relativamente aos processos tradicionais de cozedura (Ascheri *et al.*, 1997).

O conceito geral de extrusão pode ser definido como o processo onde um determinado material é forçado através de um orifício, ou de um molde, com uma determinada forma (Karwe *et al.*, 1992.). Quando aplicado à indústria alimentar, este processo é denominado de extrusão-cozedura e, segundo Harper (1981), pode ser definido como o processo aplicado a produtos previamente condicionados, de modo a formarem uma massa plástica pela aplicação de calor e tensões tangenciais elevadas.

Ding *et al.* (2006) apresenta uma definição mais abrangente da extrusão-cozedura, definindo-a como um processo versátil e contínuo de mistura, cozedura e moldagem de produtos, energeticamente eficiente, com alta produtividade e baixo custo de manutenção.

A extrusão-cozedura é utilizada na produção de uma grande variedade de produtos, nomeadamente cereais de pequeno-almoço, snacks, produtos de confeitaria, bebidas em pó, sucedâneos de produtos cárneos, proteína vegetal texturizada e alimentos para animais domésticos (Brennan *et al.*, 2011).



Figura 3 - Diversos produtos alimentares obtidos pelo processo de extrusão-cozedura (Mòscicki & Zullichem, 2011)

A extrusão-cozedura combina inúmeras operações unitárias como o transporte, mistura/amassadura, cozedura, esterilização, hidrólise, moldagem e texturização. É considerada um processo HTST (high-temperature/short-time) porque se verifica uma exposição dos alimentos a temperaturas bastante elevadas que podem chegar aos 200°C durante intervalos de tempo bastante reduzidos, que variam, normalmente, entre os 20 e os 40 segundos. Tal facto torna-se vantajoso quando se trabalha com alimentos mais vulneráveis às altas temperaturas, uma vez que esta exposição ocorre apenas durante um curto espaço de tempo, diminuindo a ocorrência de efeitos de alterações indesejáveis no produto como o acastanhamento, degradação de vitaminas e aminoácidos essenciais e aparecimento de sabores estranhos (Riaz, 2001).

4.1 Extrusora

O processo de extrusão-cozedura ocorre numa extrusora, um equipamento constituído por uma estrutura cilíndrica metálica denominada de cilindro, que encerra no seu interior um ou mais parafusos, acionados por um sistema de propulsão (normalmente um motor elétrico), responsáveis pelo transporte dos produtos através de um canal, desde a zona de alimentação até ao orifício de descarga da extrusora.

A superfície do cilindro da extrusora possui, habitualmente, estrias, helicoidais ou axiais, que se estendem ao longo da mesma, tendo como função tornar mais eficientes o transporte e mistura dos materiais. As estrias ajudam também a prevenir que o material fique agarrado às paredes do canal da extrusora. (Karwe *et. al*, 1992.). O cilindro da extrusora pode ser constituído por vários segmentos envoltos por camisas que podem ser aquecidos através de aquecimento elétrico, circulação de vapor

ou circulação de óleo aquecido, ou arrefecidos através de circulação de líquido refrigerante no interior das camisas (Harper, 1978).

A alimentação da extrusora pode ser feita através de alimentadores de pás mecânicas, vibratórios ou de sonda, que garantem uma alimentação constante e contínua do produto. A velocidade de alimentação pode ser regulada, permitindo assim um conveniente controlo do processo de extrusão.

Antes de ser forçado a atravessar do orifício de descarga, o material atinge a extremidade do parafuso, encontrando um espaço vazio onde o produto atinge o nível mais elevado de temperatura. Ao passar pelo orifício de saída, o material é sujeito a uma diminuição de pressão abrupta que faz com que ocorra a evaporação da água, formando vacúolos e texturizando o material. O vapor, atuando no material plástico, leva à sua expansão longitudinal e radial dos produtos e a um endurecimento dos mesmos em poucos segundos, à temperatura ambiente. Isto resulta numa série de alterações nas propriedades físicas e químicas dos alimentos, originando um produto final com características bastantes diferentes das da matéria-prima (Silva, 2008).

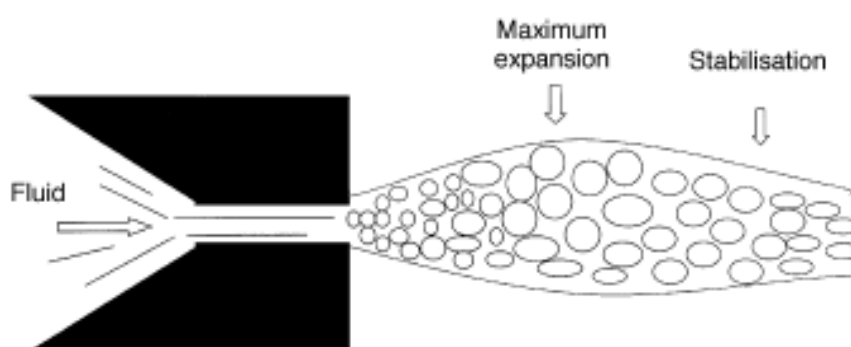


Figura 4 - Representação esquemática do fenómeno de expansão dos produtos extrudidos (Guy, 2001)

A nível industrial as extrusoras possuem um molde ou fieira adjacente ao orifício de saída, o que permite obter, em caso de necessidade, extrudidos com formatos diversos. A maioria das extrusoras possui ainda um dispositivo de corte, normalmente um conjunto de lâminas mecânicas que giram num plano paralelo ao da face do molde. Estas lâminas são responsáveis pelo corte do produto extrudido em pequenos pedaços cujo comprimento é controlado pela velocidade e número de lâminas de corte (Móscicki & Zuilichem, 2011).

Tipos de Extrusora

O *design* das extrusoras pode ser bastante variável e depende, sobretudo, da aplicação específica que se pretende dar ao equipamento. De uma forma geral, pode-se dividir as extrusoras em duas categorias distintas, extrusoras de parafuso simples e extrusoras de duplo parafuso, tendo como base o número de parafusos que estas possuem, (Frame, 1994).

Extrusoras de parafuso simples

O desenvolvimento das extrusoras de parafuso simples teve início por volta do ano de 1940 tendo como objetivo a produção de aperitivos expandidos a partir de farinhas ou “gritz” de cereais. As extrusoras de parafuso simples são capazes de produzir uma variedade apreciável de produtos alimentares como por exemplo massas alimentícias, “snacks” expandidos produzidos a partir de gritz de milho, cereais de pequeno-almoço prontos a comer, amido pré-gelatinizado e proteína de soja texturizada (Guy, 2001).

As extrusoras de parafuso simples (figura 5) estão normalmente divididas em três secções distintas (Riaz, 2001):

- Secção de Alimentação
- Secção de Compressão ou Amassadura
- Secção de Cozedura

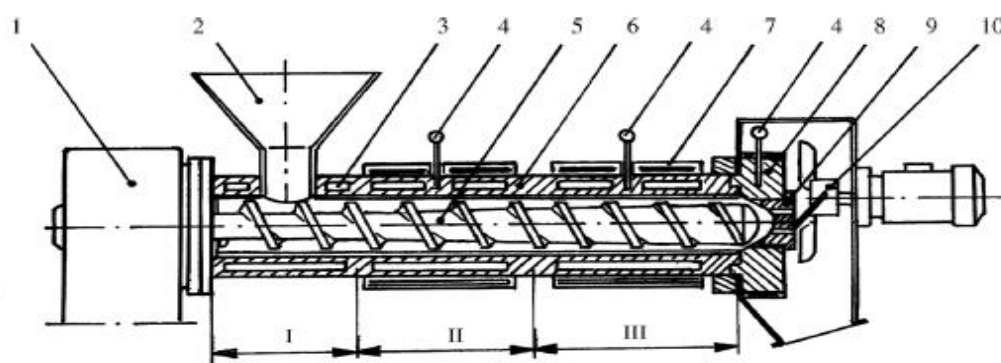


Figura 5 - Representação esquemática de uma extrusora de parafuso simples:

1 – Motor, 2 – Alimentador, 3 – Camisa de arrefecimento, 4 – Termopares, 5 – Parafuso, 6 – Cilindro da extrusora, 7 – Camisa de aquecimento, 8 – Cabeça da extrusora, 9 – Orifício de saída, 10 – Lâminas de corte, I – Secção de alimentação, II – Secção de compressão ou amassadura, III – Secção de cozedura (Móscicki & Zuilichem, 2011).

A **secção de alimentação** é constituída pelo alimentador e por um canal profundo onde ocorre a mistura dos ingredientes. Essa mistura é feita de forma mecânica pela rotação do parafuso que, ao

mesmo tempo, se encarrega de transportar o material para a **zona de compressão ou amassadura**. Na zona de compressão o canal onde se encontra o parafuso torna-se menos profundo, ocorrendo uma compressão do material. A maior parte da energia mecânica é dissipada nesta secção, o que resulta num aumento da pressão e da temperatura do material e consequente início da gelatinização do amido e aumento da coesividade do material, formando-se uma massa visco amorfa. O material é depois transportado para a **secção de cozedura** onde a profundidade do canal diminui ainda mais, registando-se um aumento de temperatura em relação à secção anterior e a ocorrência de elevadas tensões tangenciais sob o produto que sofre novas alterações reológicas e se transforma num material plástico contínuo (Riaz, 2001).

As extrusoras de parafuso simples apresentam alguns pontos fracos que podem limitar a sua utilização. Um dos seus pontos fracos tem que ver com o facto de possuírem uma baixa eficiência na mistura dos ingredientes, pelo que essa mistura deve ser feita previamente. A juntar a isto está ainda o facto de não conseguirem manter o processo estável, por modificações que ocorrem na densidade, gerando um produto final com variações no tamanho e cor (Hauck & Huber, 1989).

Extrusoras de Duplo Parafuso

As extrusoras de duplo parafuso surgiram para colmatar as necessidades da indústria dos produtos extrudidos que se apresentam com formas cada vez mais complexas e com tamanhos menores que se encontram para além das capacidades produtivas das extrusoras de parafuso simples (Riaz, 2001). São utilizadas sobretudo no fabrico de bombons, rebuçados, caramelos, gomas e também bases feitas com cereais expandidos que são depois utilizadas na produção de chocolates e outros produtos de confeitaria (Harper, 1986).

As extrusoras de duplo parafuso são caracterizadas por possuírem dois parafusos, de igual comprimento e inseridos no mesmo canal, que funcionam em paralelo e que se interligam. São constituídas por componentes bastante semelhantes às da extrusora de parafuso simples e possuem três ou mais zonas de processamento distintas. Estas podem ser divididas em duas categorias distintas de acordo com a direção relativa da rotação dos parafusos. Quando os dois parafusos rodam na mesma direção o equipamento denomina-se extrusora de duplo parafuso de co rotação (co rotativo). Contrariamente a isto, se os dois parafusos rodarem em sentidos contrários o equipamento de extrusão é denominado de extrusora de duplo parafuso de contra rotação (Lopez, 2004).

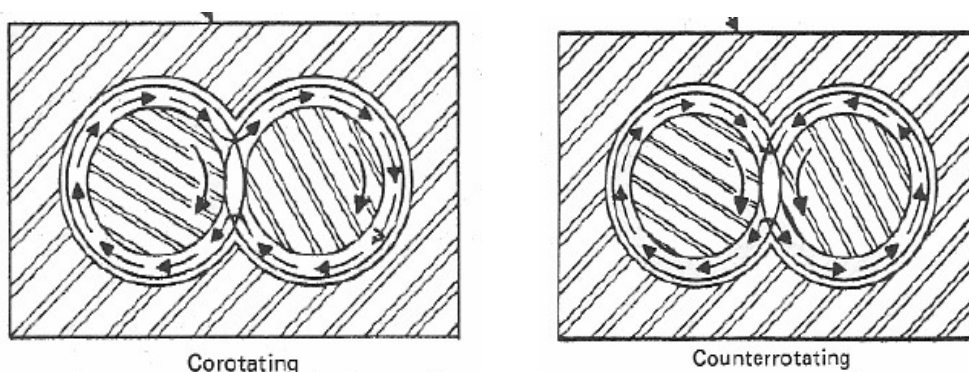


Figura 6 - Representações esquemáticas de duplo parafuso co rotativo (esquerda) e duplo parafuso contra rotativo (direita) (Lopez, 2004)

As extrusoras de duplo parafuso co rotativo são as mais utilizadas atualmente devido à sua alta produtividade, eficiência de mistura razoável e transporte dos materiais e o tempo de residência é baixo devido às altas velocidades de parafuso (700rpm) (Lopez, 2004; Móscicki & Zuilichem, 2011).

As extrusoras contra rotativas apresentam uma velocidade de parafuso mais lenta (150 rpm) mas conseguem atingir uma maior eficiência de mistura quando comparada com as extrusoras de duplo parafuso co rotativo. São sobretudo utilizadas para a produção de produtos de confeitaria, pastilhas e processamento de materiais ricos em fibra e celulose (Móscicki & Zuilichem 2011)

As extrusoras de parafuso duplo são bastante mais complexas do que as extrusoras de parafuso simples e têm ganho uma grande popularidade entre os produtores de alimentos extrudidos devido à sua grande versatilidade e baixo consumo energético. As suas maiores desvantagens são o seu *design* complexo e o seu elevado custo de aquisição (Hauck & Huber, 1989).

4.2. Propriedades físicas dos extrudidos

Os produtos extrudidos possuem determinadas propriedades físicas que determinam a sua qualidade e a sua aceitabilidade junto do consumidor. Estas propriedades são afetadas pelas características inerentes às matérias-primas, pelo tipo de extrusora e pelas condições de extrusão como a taxa de alimentação, temperatura de extrusão e velocidade de parafuso (Thymi *et al.*, 2005).

De uma forma geral, as propriedades físicas mais relevantes dos produtos extrudidos são a textura, a cor, a densidade e a expansão.

A textura é um dos atributos mais importantes nos produtos extrudidos e está intimamente ligada com a taxa de expansão. O grau de expansão determina a microestrutura do produto e, conseqüentemente, a sua textura. Por sua vez, a expansão de extrudidos depende, maioritariamente, do nível de humidade do material a extrudir e da temperatura de extrusão. (Thymi *et al.*, 2005).

A expansão dos extrudidos é causada pela saída de bolhas vapor de água do interior do produto, resultante da descida abrupta da pressão. Este fenómeno faz com que bolhas de ar fiquem aprisionadas na matriz do produto, formando uma estrutura expandida. O número, tamanho e distribuição das células de ar, bem como a espessura da parede das mesmas, vão ser responsáveis pela maior ou menor densidade e dureza dos extrudidos (Sellahewa, 2001).

A densidade dos extrudidos está inversamente relacionada com o número e tamanho de células no interior do produto, o que significa que uma maior expansão se traduz num produto menos denso e vice-versa. O controlo da densidade assume uma grande importância a nível comercial uma vez que o embalamento de extrudidos é feito, maioritariamente, por peso e não por volume. Uma vez que a densidade não é constante ao longo de toda a produção poderão ocorrer problemas como o enchimento excessivo de embalagens que se vai traduzir em prejuízos para as indústrias (Sellahewa, 2001).

A dureza pode ser descrita como a força máxima necessária para fraturar o produto. Este é um dos parâmetros de avaliação da textura e pretende mimetizar a força necessária para trincar e fraturar os extrudidos durante a mastigação. (Dehghan-Shoar *et al.*, 2010). A dureza está diretamente relacionada com a espessura das paredes das células de ar e, segundo alguns autores, apresenta também uma correlação positiva com a densidade, verificando-se que produtos mais densos apresentam, normalmente, maior dureza (Ainsworth *et al.*, 2007; Altan *et al.*, 2008). Assim, é importante perceber de que forma é que os diversos parâmetros de extrusão afetam as características de textura do produto final, de forma a obter uma textura ideal para a aceitação do consumidor.

A cor dos alimentos é um parâmetro físico que assume elevada importância na aceitação do produto, uma vez que é a primeira sensação que o consumidor recebe e que pode utilizar para aceitar ou rejeitar o alimento mesmo antes de o provar.

Um dos modelos mais utilizados para avaliar a cor de alimentos é modelo CIELab, um sistema de definição de uma cor dentro da tricromacia, bastante utilizado. O modelo de cor CIELab compreende três coordenadas rectangulares (Noronha, 2008):

- L^* – Luminosidade (value) – define a variação da luminosidade entre o preto (0) e o branco (100) correspondente ao claro e ao escuro;
- a^* – define a variação entre o vermelho, para valores positivos, e o verde, para valores negativos;
- b^* – define a variação entre a cor amarela, para valores positivos, e a cor azul, para valores negativos;

Os parâmetros de cor L , a^* e b^* , variam consoante os ingredientes utilizados na extrusão e podem, também, ser afetados por reações que ocorram ao nível dos componentes que constituem os produtos. A presença de açúcares é um dos fatores que pode induzir a ocorrência de reações que vão influenciar a coloração do produto final, como por exemplo as reações de escurecimento não

enzimático (reações de Maillard), que ocorrem entre açúcares redutores e proteínas (O'Brien *et al.*, 1998), e as caramelizações que ocorrem devido à pirólise dos açúcares (Francis, 1995). Estas reações poderão produzir efeitos indesejáveis como o escurecimento excessivo, redução da digestibilidade das proteínas, destruição de aminoácidos essenciais e interferência no metabolismo de minerais. Por outro lado, a ocorrência destas reações poderá ser desejável numa determinada extensão, para produzirem uma alteração desejável da cor e um determinado “flavor” em certos produtos (O'Brien *et al.*, 1998).

Os parâmetros de cor podem, desta forma, ser utilizados como indicadores de qualidade dos produtos extrudidos e devem ser controlados para melhor se entender o efeito que as diferentes condições de extrusão provocam no produto.

4.3. Efeitos das extrusão-cozedura na qualidade nutricional

Os efeitos que o processo de extrusão-cozedura causa na qualidade nutricional dos produtos alimentares têm sido alvo de estudos desde a década de 70. Por um lado, é de extrema importância conhecer quais as alterações que os macronutrientes sofrem durante este processo e de que forma as diferentes condições de extrusão (temperatura, velocidade de parafuso, humidade das matérias-primas, etc.) afetam as características físico-químicas e sensoriais do produto final. Por outro lado, e seguindo as tendências mais recentes, existe um interesse acrescido em perceber de que modos as condições deste processo afetam os compostos bioativos (Camire, 2001).

4.3.1 Glúcidos

A compreensão e o controlo das alterações que os glúcidos sofrem durante o processo de extrusão cozedura é um fator crítico para a qualidade nutricional e sensorial do produto final.

O processo de extrusão-cozedura é bastante peculiar uma vez que consegue proceder à gelatinização do amido em produtos com níveis de humidade mais reduzidos (12%-22%) do que aqueles necessários noutras operações unitárias (Dehghan-Shoar *et al.*, 2010). Este fenómeno é particularmente importante, por exemplo, na produção de alimentos para crianças, uma vez que estas poderão ter alguma dificuldade em digerir amido não gelatinizado.

A utilização de altas temperaturas e de um elevado nível de humidade dos materiais durante a extrusão, resulta na gelatinização completa e num aumento significativo da biodisponibilidade do amido *in vitro* e *in vivo* (Quang, 2008).

As condições de extrusão podem também ser manipuladas para produzir amido resistente. A produção de alimentos que contenham este tipo de amido de difícil digestão é cada vez mais importante nos dias de hoje devido ao aumento dos problemas de obesidade e diabetes. Esta

resistência à digestibilidade pode ser alcançada através da formação de complexos entre os componentes do amido e outros nutrientes, como por exemplo a formação de complexo amilose-lípidos (Camire, 2001).

Os açúcares redutores sofrem alterações durante o processo de extrusão-cozedura, sobretudo através de reações de caramelização e reações de *Maillard*, que podem alterar determinadas características do produto como a sua qualidade nutricional, a cor e o *flavour*. A ocorrência destas reações depende, sobretudo, da temperatura e da presença de outros compostos que podem ser reativos com os açúcares redutores. Segundo Quang, (2008) a temperatura e o tempo de duração da extrusão são os dois factores mais importantes no que diz respeito à ocorrência de reações de *Maillard*, sendo que a extensão da reação aumenta com o aumento de ambas as variáveis.

Noguchi et al., (1982) observaram que biscoitos enriquecidos com proteínas apresentavam, após a extrusão, uma perda entre 2 a 20% de sacarose, perda essa que se deve, presumivelmente, às reações entre os açúcares redutores e o grupo amina das proteínas.

4.3.2 Proteínas e aminoácidos

Os efeitos da extrusão-cozedura na estrutura das proteínas podem ser positivos e/ou negativos nas as características nutricionais dos produtos extrudidos.

A extrusão-cozedura aumenta a digestibilidade das proteínas através da sua desnaturação, expondo este macronutriente à ação enzimática. A extensão da desnaturação aumenta, sobretudo, através da aplicação de altas tensões tangenciais, embora a temperatura no interior da extrusora e o nível de humidade dos ingredientes também apresentem alguma influência neste domínio (Della Vale *et al.*, 1994).

A extrusão-cozedura provoca efeitos positivos relacionados com a destruição de fatores anti-nutricionais, nomeadamente os inibidores da tripsina. A destruição de inibidores da tripsina aumenta com o aumento da temperatura de extrusão e com o aumento do teor de humidade do material a ser extrudido. A temperatura constante, a destruição aumenta com o tempo de residência e com o nível de humidade de produto (Singh, 2007).

A aplicação de temperaturas elevadas e níveis baixos de humidade nos ingredientes promove a ocorrência de reações de *Maillard* durante o processo de extrusão-cozedura. Alguns açúcares redutores (glucose, frutose, maltose, lactose) podem reagir com a lisina reduzindo, desta forma, o valor nutricional das proteínas e do produto alimentar. Isto deve-se ao facto de a lisina ser um aminoácido essencial, ou seja, não sintetizado pelo organismo, responsável pelo crescimento ósseo, pelo que a sua redução poderá ser prejudicial para os consumidores, sobretudo crianças (Camire, 2001). Para minimizar as perdas de lisina, durante a extrusão, deve-se evitar a aplicação de temperaturas acima de 180°C e a adição excessiva de açúcares redutores ao produto a extrudir (Singh, 2007). Assim, é importante conhecer profundamente as alterações que os diferentes parâmetros de extrusão infligem nas propriedades das proteínas, de modo a evitar a perda de valor biológico e nutricional das mesmas.

4.3.3 Lípidos

As modificações que ocorrem na estrutura lipídica dos alimentos durante o processo de extrusão-cozedura ainda não são completamente conhecidas nem compreendidas na sua totalidade.

A rancificação, ou oxidação lipídica, é um dos maiores problemas relacionados com produtos alimentares que contêm, na sua composição, lípidos. Apesar de não existirem indícios fortes de que a oxidação lipídica ocorre durante o processo de extrusão, este poderá tornar os alimentos mais suscetíveis a este tipo de degradação durante o armazenamento. O desgaste do parafuso da extrusora poderá aumentar a concentração de minerais pró-oxidantes nos alimentos extrudidos, potenciando, desta forma, as reações oxidativas. Outro fator que favorece a oxidação é a formação de alvéolos de ar nos produtos expandidos, levando ao aumento da área da superfície do produto e tornando o produto mais suscetível à ação oxidativa. Durante o armazenamento dos produtos alimentares que contêm lípidos podem ainda ter lugar a formação de ácidos gordos livres que vão ter um impacto negativo nas características sensoriais. A produção de ácidos gordos livres ocorre através da hidrólise dos triglicéridos devido à ação de lipases e altas temperaturas. Para potenciar a prevenção e redução das reações de degradação lipídica após a extrusão-cozedura, deve-se proceder ao embalamento dos extrudidos sob vácuo ou sob atmosfera modificada (azoto) em embalagens opacas (Camire, 2001; Singh, 2007).

Por outro lado, existem algumas evidências científicas mostram que o processo de extrusão-cozedura pode minimizar a oxidação lipídica e a hidrólise dos triglicéridos, através da inativação das enzimas responsáveis por estas duas reações (Lin *et al.*, 1998)

4.3.4 Fibra Alimentar

Têm sido feitas descobertas contraditórias sobre o efeito da extrusão nas fibras alimentares presentes nos produtos extrudidos.

Vasanthan *et al.* (2002) reportou um aumento em ambas as frações de fibra, solúvel e insolúvel, após a extrusão de farinha de cevada. Esta alteração do perfil de fibra durante a extrusão de farinha de cevada pode ser atribuída, em primeiro lugar, à transformação da fibra insolúvel em fibra solúvel e, em segundo lugar, à formação de amido resistente e glucanas resistentes à digestão enzimática. Dust *et al.*, (2004) observou a mesma tendência ao verificar que a extrusão aumentava a fração de fibra solúvel presente em griz de cevada, farinha de milho, farelo de aveia, farelo de trigo e farinha de soja.

Observou-se um aumento do teor de fibra total, em farinhas de trigo, com o aumento da temperatura de extrusão (Singh, 2007). Stojceska, *et al.*, (2010) verificou, igualmente, um aumento no teor de fibra após a extrusão de farinhas *teff* (cereal comum na Etiópia e Eritreia) sem glúten, enriquecidas com

vegetais e frutos. Este mesmo autor verificou ainda que o aumento das temperaturas de extrusão levaram a um aumento significativo do teor de fibra enquanto o aumento da velocidade de parafuso resultou num efeito contrário.

Em suma, pode-se concluir que, quando são utilizadas temperaturas mais elevadas na extrusão, existe uma tendência para o aumento de fibra devido ao aumento do teor de fibra solúvel e de frações de amido resistente.

4.3.5 Vitaminas

O aumento do consumo de alimentos extrudidos dirigidos para a alimentação infantil faz com que a compreensão dos efeitos da extrusão na estabilidade das vitaminas e de outros compostos intimamente relacionados com estas seja cada vez mais importante.

As vitaminas diferem bastante entre si em termos estruturais e químicos. Tal diversidade verifica-se, também, na estabilidade de diferentes vitaminas quando sujeitas ao processo de extrusão-cozedura. Athar, *et al.* (2006) afirma que a retenção de vitaminas durante extrusão não depende do teor inicial de vitaminas e varia com o tipo de cereal em questão.

O ácido ascórbico (vitamina C) é bastante sensível ao calor e às reações de oxidação. Anderson & Hedlund (1990) observaram uma diminuição do teor de vitamina C em farinha de trigo extrudida a elevadas temperaturas e com níveis de humidade reduzidos (10%). Mais recentemente Sriburi & Hill (2000) registaram uma retenção de mais de 50% do teor de vitamina C em amido de mandioca enriquecido com ácido ascórbico (0,4% – 1%), após a extrusão.

Anuonye *et al.*, (2010) estudaram a estabilidade das vitaminas durante a extrusão de uma mistura de soja e Fonio (*Digitaria exilis*) e observaram uma redução de 6% na riboflavina (vitamina B2) e de 86% na piridoxina (vitamina B6).

Apesar das vitaminas lipossolúveis apresentarem uma maior resistência ao processamento comparativamente com outras vitaminas, as suas perdas são inevitáveis. Segundo Shin *et al.*, (1997) os níveis de tocoferol (vitamina E), presente em farelo de arroz, diminuíram com o aumento da temperatura da extrusão. O mesmo autor afirma que o farelo de arroz extrudido com temperaturas de processamento entre 120°C e 140°C, perdeu mais tocoferóis durante o armazenamento do que o mesmo farelo extrudido a 110°C. Zielinski *et al.*, (2006) observaram uma diminuição de cerca de 63% no teor de vitamina E em farinha de trigo sarraceno após extrusão.

De uma forma geral é possível afirmar que a aplicação do processo de extrusão resulta em perdas do teor vitamínico dos alimentos. No entanto, a utilização de temperaturas mais baixas e de tensões tangenciais menores resulta numa maior estabilidade na maioria das vitaminas, aumentando a sua retenção e minimizando as suas perdas.

4.3.6 Minerais

A extrusão pode aumentar a biodisponibilidade dos minerais através da redução de fatores que inibem a absorção dos mesmos. As fibras alimentares podem formar complexos insolúveis com os minerais e, eventualmente, reduzir a sua biodisponibilidade. Segundo Alonso *et al.*, (2001) o processo de extrusão, conduzido sob altas temperaturas, levou à hidrólise do fitato (ácido fítico) em ervilhas e feijões e consequente aumento de biodisponibilidade dos minerais. Ao ocorrer a hidrólise do fitato este deixou de poder formar complexos com os minerais presentes nas ervilhas e nos feijões, complexos esses que dificultariam a absorção dos minerais. Estes complexos podem também ser formados entre o fitato e as fibras, afetando, de igual forma, a absorção de minerais. A aplicação de elevadas temperaturas durante a extrusão pode, em alguns casos, alterar as propriedades estruturais das fibras e comprometer a sua capacidade de formar complexos com outros componentes.

Alimentos com um elevado teor de fibra podem ter uma ação abrasiva no interior do cilindro e no parafuso da extrusora, o que resulta num aumento do teor de minerais do produto extrudido. Cascas de batata extrudidas a temperaturas elevadas registaram um aumento de 38% no teor total de ferro após a extrusão (Camire *et al.*, 1993).

Em suma, é possível concluir que a extrusão-cozedura aumenta a biodisponibilidade da maioria dos minerais através da redução de fatores de inibição e através da alteração da estrutura química de determinados componentes presentes nos alimentos.

4.3.7 Compostos bioativos

Torna-se cada vez mais importante compreender os efeitos que o processo de extrusão tem com compostos bioativos presentes nos alimentos, uma vez que estes compostos estão associados a diversos benefícios para a saúde dos consumidores.

Foi reportado por Camire & Dougherty (1998) uma redução significativa dos compostos fenólicos após a extrusão de soja texturizada. O mesmo autor verificou, igualmente, uma diminuição do teor de fenólicos totais em extrudidos feitos a partir de casca de batata.

Mahungu *et al.*, (1999) não verificou quaisquer alterações no teor de isoflavonas totais após a extrusão de concentrado de proteína de soja.

Rinaldi *et al.*, (2000) avaliou a capacidade de retenção de isoflavonas numa mistura de Okara (subproduto da produção de tofu) e farinha de trigo, fazendo variar a temperatura e a configuração do processo de extrusão. O nível de agliconas (formas ativas das isoflavonas) sofreu uma redução sob todas as condições de extrusão testadas e o valor de isoflavonas totais sofreu um decréscimo significativo em 40% das amostras extrudidas a temperaturas mais elevadas.

Anton, *et al.*, (2009) observaram um aumento no teor total de compostos fenólicos e na atividade antioxidante após a extrusão de snacks preparados a partir de uma mistura de amido de milho e de farinha de feijão. Por outro lado, Dlamini *et al.*, (2007), estudou o efeito da extrusão-cozedura no teor de compostos fenólicos de farinha de sorgo e observou um decréscimo no conteúdo fenólico.

Fonseca (2011) verificou que a aplicação de temperaturas intermédias (130°C-142°C), durante a extrusão de uma mistura de farinha de castanha e repiso de tomate moído, resultou em extrudidos com uma atividade antioxidante mais elevada do que os extrudidos produzidos a temperaturas mais baixas (110°C-118°C) e mais altas (150°C). Este facto pode ser explicado pelo facto de as temperaturas mais reduzidas não permitirem a isomerização dos compostos antioxidantes (licopeno) para a forma *Cis*, um isómero com maior biodisponibilidade. Por outro lado, a aplicação de temperaturas mais elevadas poderá ter provocado a destruição dos isómeros *Cis* dos compostos antioxidantes presentes nos produtos.

Desta forma é possível concluir que o aumento ou diminuição de compostos bioativos após o processo de extrusão-cozedura não é linear e depende de diversos fatores como o tipo de composto bioativo em questão, das condições de extrusão e da composição dos alimentos utilizados.

III - Desenvolvimento Experimental

O presente estudo teve como objetivo a produção de sucedâneos de cereais de pequeno-almoço, ricos em compostos bioativos, a partir de subprodutos da indústria agroalimentar, nomeadamente repiso de tomate e castanha. O trabalho experimental inclui três etapas:

- 1ª etapa – Preparação das matérias-primas para o processo de extrusão-cozedura;
- 2ª etapa – Definição das condições do processo de extrusão-cozedura;
- 3ª etapa – Produção e caracterização dos sucedâneos de cereais de pequeno-almoço obtidos.

1. Materiais e matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para a produção dos sucedâneos de cereais de pequeno-almoço em estudo foram a farinha de castanha, obtida a partir de castanha congelada adquirida no comércio, e repiso de tomate fornecido pelo Fomento de Indústria do Tomate, S.A. (FIT), correspondente à campanha de 2009.

Para a obtenção de farinha de castanha procedeu-se a duas operações distintas, sendo elas a liofilização e a moenda. A liofilização teve como objetivo a diminuição do teor de humidade das castanhas para que estas pudessem ser moídas posteriormente. O processo de moagem foi efetuado num moinho de facas Armfield (cat.ref.FT2) com um crivo de malha de 1mm.

O repiso de tomate foi, tal como a castanha, liofilizado e moído para que, desta forma, pudesse ser utilizado no processo de extrusão-cozedura.

Até serem utilizados, ambos os produtos obtidos foram devidamente armazenados em recipientes estanques e ao abrigo da luz para evitar a ocorrência de qualquer tipo de alterações nas suas características.

As diferentes formulações foram produzidas a partir da mistura das matérias-primas, repiso de tomate e farinha de castanha, em recipientes próprios para o efeito. Estas misturas foram condicionadas com um teor de humidade de 20%, antes do processo de extrusão-cozedura. O condicionamento foi feito em boiões de plástico, devidamente fechados e mantidos à temperatura ambiente durante um período de 24 horas.

2. Extrusão-Cozedura: Condições do Processo

2.1. Extrusora

Para proceder ao processo de extrusão-cozedura foi utilizada uma extrusora de laboratório 20 DN da Brabender equipada com um parafuso simples de Arquimedes com uma taxa de compressão de 3:1. A cabeça da extrusora é constituída por um cilindro maciço que possui, na sua extremidade, um molde ou fieira capilar com um diâmetro interno de 3 mm.

A extrusora possui três pontos de controlo de temperatura: o primeiro à entrada do corpo, o segundo com uma posição central e um terceiro localizado na cabeça de saída.

2.2. Parâmetros do processo de extrusão-cozedura

O processo de extrusão-cozedura reúne diversos parâmetros que vão influenciar as características do produto final. A composição da mistura, a temperatura nas diferentes zonas ou secções da extrusora, a velocidade de parafuso, a velocidade de alimentação e a taxa de compressão do parafuso, representam alguns dos principais parâmetros desta operação.

Com base em informações colhidas em leituras bibliográficas e ensaios prévios, definiram-se como parâmetros constantes e variáveis independentes os seguintes parâmetros:

Quadro 3 – Parâmetros constantes do processo de extrusão-cozedura

Parâmetros constantes	Valor estabelecido
Taxa de compressão	3:1
Temperatura T_1 ^(*)	90°C

^(*) T_1 corresponde à temperatura no ponto de controlo 1 da extrusora

Quadro 4 - Variáveis independentes do processo de extrusão-cozedura

Variáveis independentes	Limites (mínimo e máximo)
Composição da mistura	10% - 50% repiso de tomate (% restante farinha de castanha)
Temperatura $T_2=T_3$ ^(*)	110°C – 150°C
Velocidade de parafuso	100 – 204 r.p.m.

^(*) T_2 e T_3 correspondem à temperatura no ponto de controlo 2 e no ponto de controlo 3 da extrusora, respetivamente

Após o processo de extrusão-cozedura os extrudidos obtidos foram embalados em sacos de plástico, devidamente termo selados, de modo a evitar alterações nas propriedades dos produtos,

nomeadamente fenómenos de reidratação, até serem secos em estufa a 60°C durante 17 horas, para posterior utilização e caracterização.

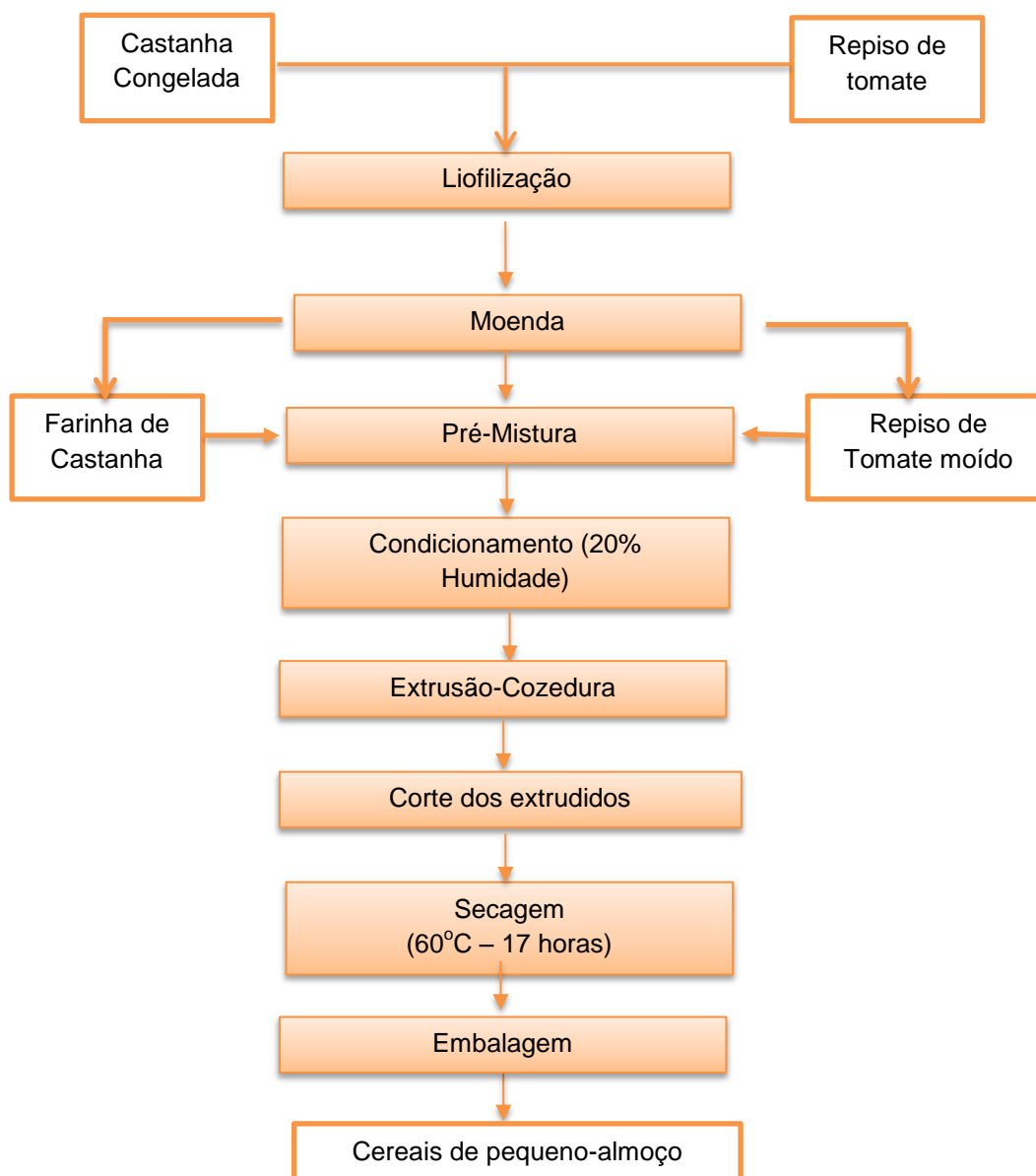


Figura 7 – Diagrama de produção dos sucedâneos de cereais de pequeno-almoço

2.3. Delineamento experimental do processo de extrusão-cozedura

O delineamento experimental do processo de extrusão-cozedura, seguido no presente estudo teve por base uma matriz fatorial composta, constituída por 3 fatores, cinco níveis para cada fator e quatro réplicas do ponto central.

Quadro 5 - Matriz fatorial composta codificada e decodificada

Composição da amostra	Temperatura (°C) ($T_2 = T_3$)	Velocidade Parafuso (r.p.m.)	Composição da amostra (% de repiso)	Temperatura (°C) ($T_2 = T_3$)	Velocidade Parafuso (r.p.m.)
-1	-1	-1	18	118	116
-1	-1	1	18	118	204
-1	1	-1	18	142	116
-1	1	1	18	142	204
1	-1	-1	42	118	116
1	-1	1	42	118	204
1	1	-1	42	142	116
1	1	1	42	142	204
-1,68179	0	0	10	130	140
1,68179	0	0	50	130	140
0	-1,68179	0	30	110	140
0	1,68179	0	30	150	140
0	0	-1,68179	30	130	100
0	0	1,68179	30	130	180
0	0	0	30	130	140
0	0	0	30	130	140
0	0	0	30	130	140
0	0	0	30	130	140

3. Métodos Analíticos

Teor de humidade

O teor de humidade foi determinado por gravimetria após secagem em estufa com circulação de ar à temperatura de 100°C, até se atingir massa constante.

Atividade da Água (a_w)

A atividade da água foi determinada através da utilização de um aparelho Rotronic HYGROSKOP DT (20°C).

Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante foi determinada através do método de QUENCHER (adaptado de Gokmen *et al.*, 2009) que permite a análise de matrizes originais sem que estas tenham de sofrer um processo de extração, permitindo resultados mais rápidos e aproximados à realidade.

Os extrudidos a analisar foram previamente triturados num moinho de café, sendo depois devidamente armazenadas em recipientes estanques e colocados num exsiccador ao abrigo da luz. Foram utilizadas diferentes massas de farinha de castanha, repiso de tomate e extrudidos triturados, de forma a obter um maior espectro da atividade antioxidante que permite compreender se as diferentes concentrações de material se traduzem em diferenças no potencial antioxidante das matrizes.

Quadro 6 - Diferentes massas utilizadas para a avaliação da atividade antioxidante de farinha de castanha, repiso de tomate e extrudidos

Material	Massa utilizada (mg)
Farinha de Castanha	30, 40, 50, 60
Repiso de Tomate	10, 20, 30
Extrudidos	40, 60, 80, 100, 120

O radical utilizado foi o DPPH, que apresenta uma coloração violeta em solução de metanol e que, ao ser colocado em contacto com a amostra a analisar, é consumido, de acordo com o poder antioxidante dessa amostra, alterando gradualmente a sua cor para amarelo. Assim, quanto maior o poder antioxidante da amostra, mais radical será consumido e, conseqüentemente, menor será a absorvância da amostra.

É preparada uma solução-mãe onde se pesa 24 mg de radical DPPH para um balão volumétrico de 100mL de MeOH (metanol) sob agitação magnética. Esta solução deve ser preparada, pelo menos, 2

horas antes da medição e não deve ser utilizada por um período superior a 5 dias, armazenada a 4°C.

Seguidamente é preparada uma solução diária de DPPH que consiste em 9mL da solução-mãe e 36mL de MeOH e que deverá ter um valor de absorvância menor do que 1,1. A matriz a analisar é pesada para um frasco de cor âmbar onde é adicionado cerca de 4 mL de solução diária de DPPH, ficando a reagir durante um tempo de 15 minutos. Por fim procede-se à leitura da absorvância no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 517nm.

Para além da leitura da absorvância da mistura “matriz + radical” é ainda realizada uma leitura de absorvância apenas com radical como ensaio em branco.

Este processo foi realizado em triplicado para todas as concentrações de matrizes estudadas, de forma a obter resultados mais fiáveis.

Da leitura por espectrofotometria são obtidos dois valores de absorvância diferentes para cada quantidade de matriz:

- “radical DPPH”;
- “matriz + radical”.

Com os valores de absorvância obtidos é possível determinar o RSA (Radical Scavenging activity), expresso em percentagem:

$$\text{- RSA(\%)} = (\text{“radical”} - \text{“matriz+radical”}) / \text{“radical”} * 100$$

Foi realizado, em simultâneo, uma curva de calibração com um antioxidante referência Trolox de forma a obter a equação da reta, obtida na forma $y = m x + b$.

Através da equação é possível converter os valores de RSA para Trolox (M):

$$\text{- Trolox (M)} = (\text{RSA(\%)} - b) / m.$$

Os resultados finais utilizados para a avaliação da atividade antioxidante são expressos em TEAC (trolox Equivalent Antioxidant Capacity) que é definida como a concentração de antioxidante que tem a mesma atividade de 1mM de Trolox (Silva *et al.*, 2010). Assim, quanto maior for o valor de TEAC maior é a atividade antioxidante da amostra.

O TEAC é calculado da seguinte forma:

$$\text{- TEAC} = \text{Trolox(M)} / \text{g ou } \mu\text{L de amostra}.$$

Textura - Dureza

A determinação instrumental dos parâmetros de textura foi efetuada num texturómetro TA-XT.Plus da Stable Micro Systems. A dureza do material foi determinada através de um teste de compressão à rutura das amostras, com uma sonda de aço em forma de lâmina, a uma velocidade de 1mm/s. Foram analisados 10 réplicas de cada uma das amostras iniciais. A determinação da textura foi efetuada nos extrudidos secos e nos extrudidos imersos em leite ao fim de 1, 3 e 5 minutos.

Capacidade de hidratação

A determinação da capacidade de hidratação dos extrudidos foi realizada em leite meio gordo à temperatura ambiente e durante diferentes tempos de imersão, onde se registou a massa dos cereais desidratados e a massa ao fim de 1, 3 e 5 minutos no leite. Por diferença de massas, verificou-se a capacidade de absorção dos extrudidos e a respetiva percentagem de massa adquirida para cada um dos tempos.

Diâmetro dos extrudidos

O diâmetro dos extrudidos foi avaliado através de uma craveira digital, em diferentes pontos dos extrudidos, de forma a obter uma média do diâmetro dos mesmos, expressa em milímetros.

Expansão

A expansão dos extrudidos foi calculada pela relação entre o diâmetro da amostra e o diâmetro interno do orifício de saída da fieira da extrusora (3 mm), conforme o método proposto por Alvarez-Martinez *et al.* (1988).

Cor

A cor foi determinada num colorímetro Minolta CR300 pelo sistema CIELab, previamente calibrado com um padrão branco ($L^* = 97.46$; $a^* = -0.02$; $b^* = 1.72$). O eixo L^* representa a luminosidade podendo variar de preto (0) a branco (100), o eixo a^* varia de vermelho (+60) a verde (-60) e o eixo b^* varia de amarelo (+60) a azul (-60). A partir dos parâmetros L^* , a^* e b^* foram determinadas a cromaticidade (C^*) a tonalidade da cor ($^{\circ}h$), através das seguintes expressões matemáticas:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\circ h = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$(a) \quad \circ h = \frac{\arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right)}{6,2832 \times 360} \quad \text{se } a > 0 \text{ e } b > 0$$

$$(b) \quad \circ h = 180 + \frac{\arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right)}{6,2832 \times 360} \quad \text{se } a < 0$$

$$(c) \quad \circ h = 360 + \frac{\arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right)}{6,2832 \times 360} \quad \text{se } a > 0 \text{ e } b < 0$$

Avaliação da Microestrutura

A microestrutura dos extrudidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varrimento (Scanning Electron Microscopy – SEM). As amostras foram preparadas em diferentes cortes transversais, em lâminas, em diferentes pontos dos extrudidos e posteriormente cobertos com uma mistura de ouro/paladium num metalizador Polarom E5350 e observadas num Microscópio eletrônico de varrimento Jeol JSN – 5410 a 10kv.

4. Tratamento Estatístico dos Resultados

Os resultados obtidos foram submetidos a tratamentos estatísticos seguindo a metodologia RSM – Método de Superfícies de Resposta, utilizando o Software estatístico *Statistic 7.0*.

Para o cálculo das equações os dados foram ajustados a equações polinomiais de segunda ordem (Equação 1) para cada variável dependente Y.

$$Y = b_0 + b_1X + b_{11}X^2 + b_2T + b_{22}T^2 + b_{12}XT \text{ (Eq.1)}$$

Onde:

b_n = coeficientes de regressão constantes;

X = variável dependente correspondente à concentração de Repiso de tomate existente na mistura;

T = variável dependente correspondente à temperatura de processamento;

Todos os parâmetros do modelo foram determinados, incluindo os parâmetros linear, quadrático e de interação.

As variáveis dependentes analisadas estatisticamente foram os seguintes:

- Cor
- Textura dos extrudidos desidratados
- Textura dos extrudidos após imersão em leite
- Capacidade de absorção de leite
- Taxa de expansão
- Atividade Antioxidante

IV - Resultados e Discussão

1. Teor de Humidade e valores de atividade da água (a_w) dos extrudidos antes e depois de secagem em estufa

O teor de humidade e o valor de atividade da água (a_w) dos extrudidos foram alvo de análise para perceber até que ponto seria estável o produto obtido, quer antes quer depois da secagem em estufa. Pela análise do Quadro 7 é possível verificar que logo após o processo de extrusão-cozedura, os extrudidos apresentam valores de humidade e a_w relativamente baixos, sendo que os extrudidos com maior teor de humidade são aqueles cuja composição tem maior concentração de repiso de tomate e os extrudidos com menor teor de humidade são aqueles com menor teor de repiso de tomate. Em relação aos valores de a_w verifica-se que estes são mais elevados nos extrudidos com teores intermédios e baixos de repiso de tomate.







Apesar dos valores de a_w se encontravam num patamar seguro logo após o processo de extrusão-cozedura, foi necessário proceder à secagem para obter um produto crocante, sendo este o principal objetivo desta etapa. Após a secagem em estufa a 60°C, durante 17 horas, verifica-se que o valor de a_w de todos os extrudidos sofreu uma grande redução para níveis bastante seguros, fazendo com que os extrudidos secos sejam um produto bastante estável e pouco suscetível a degradações microbiológicas. Para os extrudidos após secagem verifica-se que aqueles com menor teor de repiso de tomate continuam a apresentar valores de humidade mais baixos. O menor valor de a_w , após secagem, pertence aos extrudidos com maior percentagem de repiso de tomate, verifica-se ainda que os valores de a_w dos extrudidos com 10% e 30% de repiso de tomate são praticamente iguais.









Quadro 7 - Teores de humidade dos extrudidos antes e depois da secagem em estufa e respetivo a_w







Composição da mistura	Teor de humidade dos extrudidos (%)	Teor de humidade dos extrudidos após secagem (%)	a_w dos extrudidos antes de secagem	a_w dos extrudidos após secagem
10% Repiso de Tomate (extremo inferior)	9,7	1,95	0,632	0,07
30% Repiso de Tomate (ponto central)	11,34	2,98	0,663	0,078
50% Repiso de Tomate (extremo superior)	12,7	2,46	0,619	0,057







2. Aparência dos extrudidos obtidos após secagem









Quadro 8 - Fotografias dos extrudidos obtidos após secagem em estufa (vista geral/corte transversal)

Formulação e Condições de Processamento	Fotografias dos extrudidos obtidos após secagem em estufa	
	Vista Geral	Corte Transversal
<p>Repiso: 18%</p> <p>Farinha Castanha: 82%</p> <p>Temperatura (T2 = T3): 118°C</p> <p>V.P.(*) : 116 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 18%</p> <p>Farinha Castanha: 82%</p> <p>Temperatura (T2 = T3): 118°C</p> <p>V.P.(*) : 204 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 18%</p> <p>Farinha Castanha: 82%</p> <p>Temperatura (T2 = T3): 142°C</p> <p>V.P.(*) : 116 r.p.m</p>		

<p>Repiso: 18%</p> <p>Farinha Castanha:82%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 142°C</p> <p>V.P.(*) : 204 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 42%</p> <p>Farinha Castanha:58%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 118°C</p> <p>V.P.(*) : 116 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 42%</p> <p>Farinha Castanha:58%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 118°C</p> <p>V.P.(*) : 204 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 42%</p> <p>Farinha Castanha:58%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 142°C</p> <p>V.P.(*) : 116 r.p.m</p>		

<p>Repiso: 42%</p> <p>Farinha Castanha:58%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 142°C</p> <p>V.P.(*) : 204 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 50%</p> <p>Farinha Castanha:50%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 10%</p> <p>Farinha Castanha:90%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		

<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha: 70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 110°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha: 70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 150°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha: 70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 100 r.p.m</p>		

<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha: 70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 180 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha: 70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha: 70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha: 70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		

<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha: 70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		
---	--	---

(*)V.P. – Velocidade de Parafuso

Através da análise visual do conjunto de extrudidos produzidos (Quadro 8) é possível constatar que a composição dos extrudidos influencia o aspecto e a estrutura dos produtos finais. Os extrudidos com maior concentração de farinha de castanha apresentam uma superfície mais rugosa que poderá estar relacionada com a ocorrência de pontos de expansão de amido. Por outro lado os extrudidos com maior concentração de repiso de tomate (50%) apresentam uma superfície mais lisa que se deve à menor quantidade de amido presente nestes produtos.

Em termos de coloração dos produtos é possível observar ligeiras diferenças entre os extrudidos com maior teor de farinha de castanha, que apresentam um tom mais acastanhado, e os extrudidos com maior teor de repiso de tomate, que apresentam um tom mais alaranjado/avermelhado. A coloração mais acastanhada dos extrudidos com maior percentagem de farinha de castanha pode atribuir-se, possivelmente, a degradações dos açúcares nomeadamente por intermédio de reações de caramelização e, em menor extensão, por intermédio de reações de *Maillard*.

Relativamente ao corte transversal dos extrudidos é possível identificar algumas diferenças entre os produtos. Por um lado os extrudidos com maior incorporação de farinha de castanha apresentam uma estrutura interna que aparenta ser mais coesa. Por outro lado os extrudidos com maior incorporação de repiso de tomate aparentam ter uma estrutura interna mais desagregada.

3. Avaliação da Cor dos Extrudidos

A cor dos produtos extrudidos obtidos foi influenciada tanto pela composição de mistura como pelas condições de processamento.

A luminosidade (L^*) dos extrudidos foi significativamente influenciado pela composição da mistura ($p - value = 0,019$). Verifica-se que, independentemente da temperatura, quanto menor for a

concentração de repiso e maior a concentração de farinha de castanha, mais baixos são os valores de luminosidade, ou seja, mais escuros são os extrudidos (Fig.8).

Os valores mais baixos de luminosidade (L min. = 46) pertencem aos extrudidos com teor elevado de farinha de castanha na sua composição, processados a temperaturas elevadas, enquanto os valores mais altos de luminosidade (L max. = 51) dizem respeito aos extrudidos com elevada concentração de repiso de tomate na sua composição e igualmente processados a temperaturas mais altas.

A diminuição de luminosidade, ou seja, o aumento do escurecimento dos extrudidos com o aumento de farinha de castanha está possivelmente relacionada com a ocorrência de reações de caramelização e/ou reações de *Maillard*, fruto da conjugação de temperaturas elevadas e açúcares e devido, também, à presença de açúcares redutores e proteínas na matriz que reagem entre si causando o escurecimento não enzimático do produto (Sacchetti *et al.*, 2004; Ilo & Berghofer, 1999 *cit. in* Jozinovic *et al.* 2012).

Sacchetti *et al.* (2004) verificou resultados que vão de encontro aos observados neste trabalho ao constatar uma diminuição do valor de luminosidade com o aumento da temperatura em *snacks* feitos a base de farinha de castanha e farinhas de outros cereais. Também Jozinovic *et al.* (2012) observou que a introdução e o aumento do teor de farinha de castanha numa mistura com farinha de milho diminuía a luminosidade dos extrudidos.

Fonseca (2011) reportou resultados semelhantes ao verificar que os extrudidos com maior valor de luminosidade (extrudidos mais claros) foram aqueles com maior teor de repiso de tomate processados a temperaturas mais altas, enquanto os extrudidos com maior concentração de farinha de castanha foram os que apresentaram menores valores de luminosidade (mais escuros). Comparando os valores de luminosidade verifica-se que o autor obteve valores máximos de luminosidade semelhantes aos do presente estudo. No entanto os valores mínimos de luminosidade foram mais baixos (L^* mín. = 38), ou seja, os extrudidos obtidos pelo autor foram mais escuros. Tal facto deve-se, provavelmente, ao maior tempo de residência da mistura no interior da extrusora, devido à diferente fieira utilizada (fieira laminar), que causou uma saída mais lenta do produto aumentando o tempo de exposição do mesmo às altas temperaturas, causando um maior escurecimento dos extrudidos.

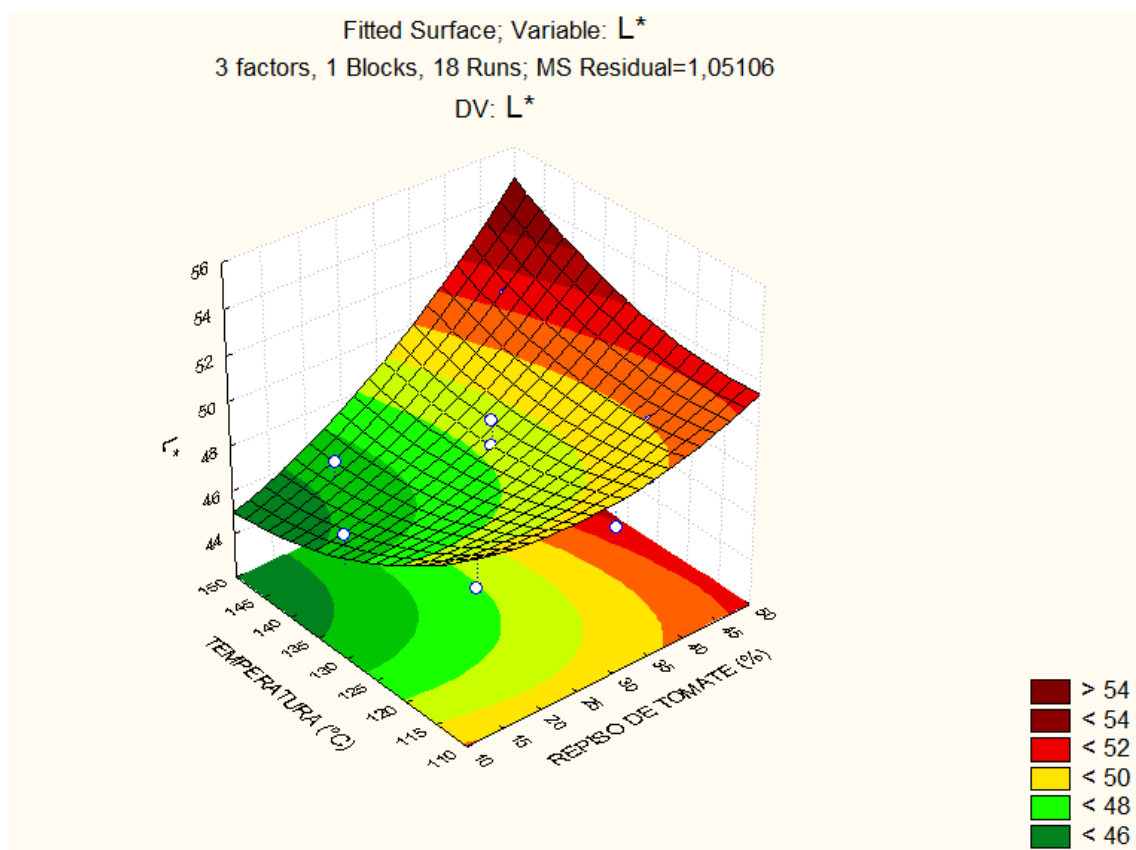


Figura 8 - Superfície de resposta para a luminosidade (L^*) dos extrudidos.

$R^2 = 0,82724$; R^2 ajust. = $0,63289$

Relativamente à tonalidade (h°) dos extrudidos esta foi afetada, principalmente, pela interação entre a composição da mistura e a temperatura de processamento (p - value = 0,007) e pela interação entre a temperatura de processamento e a velocidade de parafuso (p -value = 0,025). Verifica-se que, para formulações com menor teor de repiso de tomate, o aumento de temperatura se traduz numa diminuição de tonalidade dos extrudidos. Para composições com maior concentração de repiso de tomate verifica-se o oposto, ou seja, com aumento da temperatura de processamento os valores de tonalidade aumentam (fig.9).

Os valores mais baixos de tonalidade ($h^\circ \approx 76$) dizem respeito aos extrudidos com maior percentagem de farinha de castanha processados a temperaturas mais altas, enquanto os valores de tonalidade mais elevados ($h^\circ \approx 81$) são referentes aos extrudidos com um teor de repiso de tomate baixo e intermédio, processados a temperaturas mais baixas. É possível identificar duas tonalidades distintas onde os extrudidos com menos de 30% de repiso de tomate na sua composição, processados a temperaturas superiores a 130°C apresentam uma tonalidade mais acastanhada enquanto os restantes apresentam uma tonalidade mais avermelhada.

Estes resultados não estão em total concordância com aqueles que foram observados por Fonseca (2011) que verificou que os extrudidos com menores valores de tonalidade eram aqueles com menor teor de repiso de tomate na sua composição, processados a temperaturas baixas, enquanto os

maiores valores de tonalidade se encontravam nos extrudidos com maior concentração de repiso de tomate.

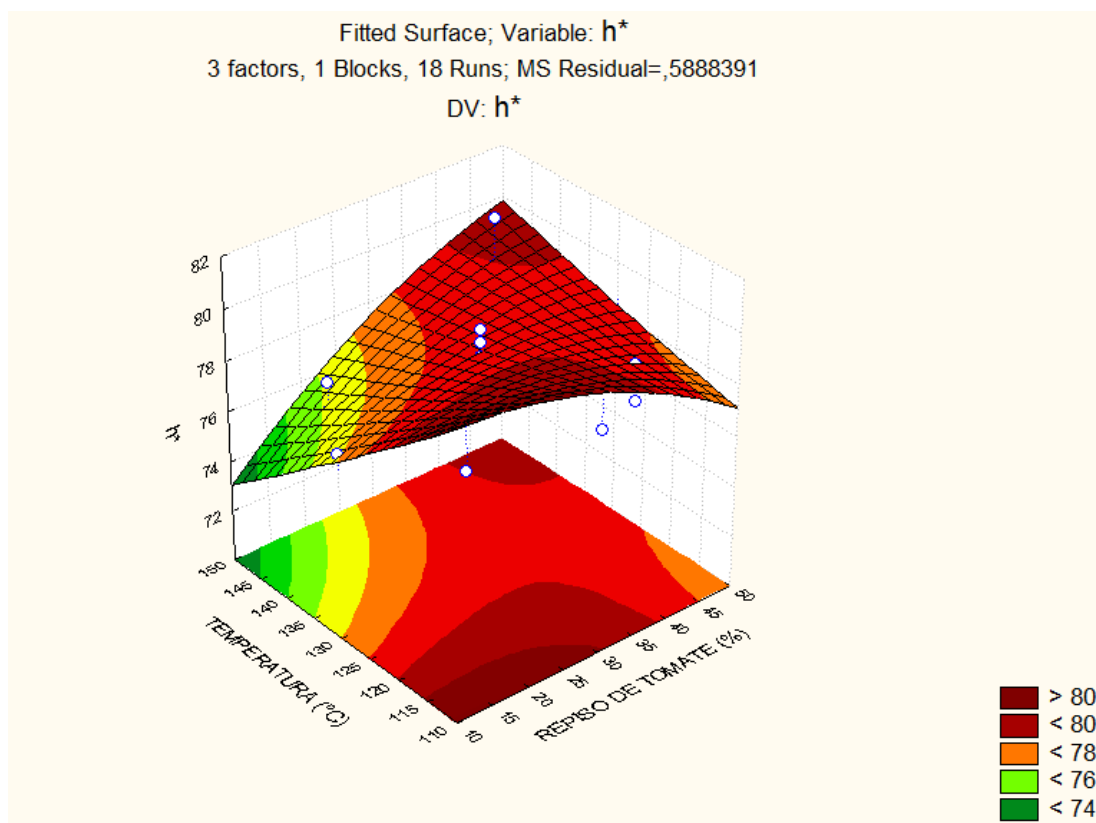


Figura 9 - Superfície de resposta para a tonalidade (h^0) dos extrudidos; $R^2 = 0,7836$; $R^2_{ajust.} = 0,54016$

Os valores de cromaticidade (C) dos extrudidos não foram ajustados pelo modelo.

4. Expansão dos Extrudidos

Os valores de taxa de expansão dos extrudidos não foram ajustados pelo modelo. No entanto torna-se interessante fazer uma análise dos valores obtidos (Quadro 9) para melhor compreender os efeitos da extrusão-cozedura sobre as propriedades estruturais dos extrudidos bem como a interação entre essas mesmas propriedades.

Quadro 9 - Taxa de expansão dos extrudidos com diferentes composições e processados sob diferentes condições.

Repiso (%)	Farinha de Castanha (%)	Temperatura (°C) (T ₂ = T ₃)	Velocidade Parafuso (r.p.m.)	Diâmetro extrudidos (mm)	Expansão (mm)	Taxa de Expansão (%)
18	82	118	116	3,90	0,90	23,03
18	82	118	204	3,96	0,96	24,16
18	82	142	116	5,29	2,29	43,28
18	82	142	204	3,92	0,92	23,46
42	58	118	116	3,29	0,29	8,71
42	58	118	204	3,63	0,63	17,47
42	58	142	116	4,45	1,45	32,63
42	58	142	204	3,79	0,79	20,83
10	90	130	140	4,00	1,00	24,99
50	50	130	140	3,50	0,50	14,25
30	70	110	140	4,02	1,02	25,40
30	70	150	140	3,64	0,64	17,67
30	70	130	100	3,83	0,83	21,66
30	70	130	180	4,59	1,59	34,71
30	70	130	140	4,56	1,56	34,27
30	70	130	140	3,73	0,73	19,58
30	70	130	140	4,68	1,68	35,89
30	70	130	140	3,61	0,61	16,94

Através da análise do quadro 9 é possível concluir que, a título individual, os extrudidos com maior taxa de expansão foram aqueles que têm na sua composição 18% de repiso e que foram processados a 142°C com uma velocidade de parafuso de 116 r.p.m. Por outro lado os extrudidos que tiveram menor taxa de expansão foram aqueles com 42% de repiso na sua composição, processados a uma temperatura de 118°C e com uma velocidade de parafuso de 116 r.p.m. Verifica-se então que o maior valor de expansão pertenceu aos extrudidos com um dos menores valores de repiso na sua composição e com uma das maiores temperaturas de processamento utilizadas, enquanto o menor valor de expansão pertenceu aos extrudidos com um dos maiores teores de repiso e com uma das temperaturas de processamento mais baixas.

Esta tendência é confirmada quando se analisa a tendência geral dos resultados, através da comparação dos valores médios de expansão em função da maior ou menor concentração de repiso de tomate (Quadro 10) e da maior ou menor temperatura de processamento (Quadro 11).

Através da análise do quadro 10 é possível observar que a média das taxas de expansão foi mais baixa (19%) para os extrudidos com maior teor de repiso de tomate e que a média mais elevada das taxas de expansão (28%) pertence aos extrudidos com menor teor de repiso de tomate, ou seja, com mais farinha de castanha na sua composição.

Quadro 10- Variação da taxa de expansão em função da composição dos extrudidos

Concentração de Repiso de Tomate	Variação da Taxa de Expansão	Média da Taxa de Expansão
Baixa (10% - 18%)	23% - 43%	28%
Intermédia (30%)	18% - 36%	26%
Alta (42% - 50%)	9% - 33%	19%

Em relação à temperatura (Quadro 11) verifica-se que o valor médio de expansão mais baixo (20%) pertence aos extrudidos processados a temperaturas mais baixas enquanto o valor médio de expansão mais elevado (28%) pertence aos extrudidos produzidos sob temperaturas mais elevadas.

Quadro 11 - Variação da taxa de expansão em função das diferentes temperaturas de extrusão-cozedura

Temperatura de Extrusão - Cozedura	Variação da Taxa de Expansão	Média da Taxa de Expansão
Baixa (110°C – 118°C)	9% - 25%	20%
Intermédia (130°C)	14% - 36%	25%
Alta (142°C – 150°C)	18% - 43%	28%

A análise dos resultados, apesar de estes não apresentarem significância a nível estatístico, permite concluir que, de uma maneira geral, os extrudidos com elevadas concentrações de amido processadas a temperaturas mais elevadas apresentaram uma maior expansão do que os extrudidos com menor teor de amido (maior teor de fibra) processados a temperaturas mais baixas. Esta constatação vai de encontro aos resultados obtidos por Altan *et al.* (2008) que verificou que o aumento de repiso de tomate na formulação de *snacks* à base de cevada levou a uma diminuição da expansão dos produtos, sendo que este fato se deve, provavelmente, à diminuição da proporção de amido presente na mistura devido à incorporação crescente de repiso de tomate.

Fonseca (2011) verificou a mesma tendência durante a análise da espessura dos seus extrudidos, verificando que as amostras com maior teor de farinha de castanha expandiram mais do que as amostras com maior concentração de repiso de tomate.

5. Textura

O efeito das condições de extrusão na dureza dos extrudidos secos pode ser observado na figura 10. Verificou-se que apenas a composição da mistura teve influência na dureza dos extrudidos ($p - value = 0,0005$). A dureza dos extrudidos secos diminui com o aumento da concentração de repiso de tomate e consequente diminuição da concentração de farinha de castanha, independentemente da temperatura de processamento. Os extrudidos com maior concentração de farinha de castanha produzidos a temperaturas altas foram os que apresentaram maiores valores de dureza (≈ 18 Newtons) (Anexo II) enquanto que os valores mínimos (≈ 9 Newtons) correspondem aos extrudidos com maior concentração de repiso de tomate processados a temperaturas intermédias e elevadas. A elevada dureza dos extrudidos com maior teor de farinha de castanha poderá estar relacionada com um maior nível de amido retrogradado pelo fato de este estar presente em maior quantidade. Esta retrogradação poderá ter sido acentuada pela aplicação de temperaturas elevadas que provocaram uma maior quebra de ligações glicosídicas nas cadeias de amilose e amilopectina, tornando-as mais livres e móveis para que ocorra reorganização de cadeias em regiões cristalinas mais perfeitas e de maiores dimensões que conferem maior dureza aos extrudidos (Yang *et al.*, 2010. Fonseca (2011) reportou resultados bastante idênticos ao constatar que os extrudidos que continham maior percentagem de fibra (mais repiso de tomate) apresentavam menor valor de dureza comparativamente com os extrudidos com maior percentagem de amido na sua composição (mais farinha de castanha). No entanto existe uma diferença assinalável entre os valores de máximos de dureza obtidos pelo autor (10N) e aqueles obtidos no presente estudo (18N), diferença esta que estará, provavelmente, relacionada com a diferente fieira utilizada durante o processo de extrusão-cozedura. Fonseca (2011) utilizou uma fieira laminar que deu origem a extrudidos em forma de “fita”, com pouca expansão e fina espessura enquanto que no presente trabalho foi utilizada uma fieira capilar que produziu extrudidos de forma cilíndrica com níveis de espessura (diâmetro) maiores que poderão estar na origem de um maior nível de dureza comparativamente com os obtidos pelo autor.

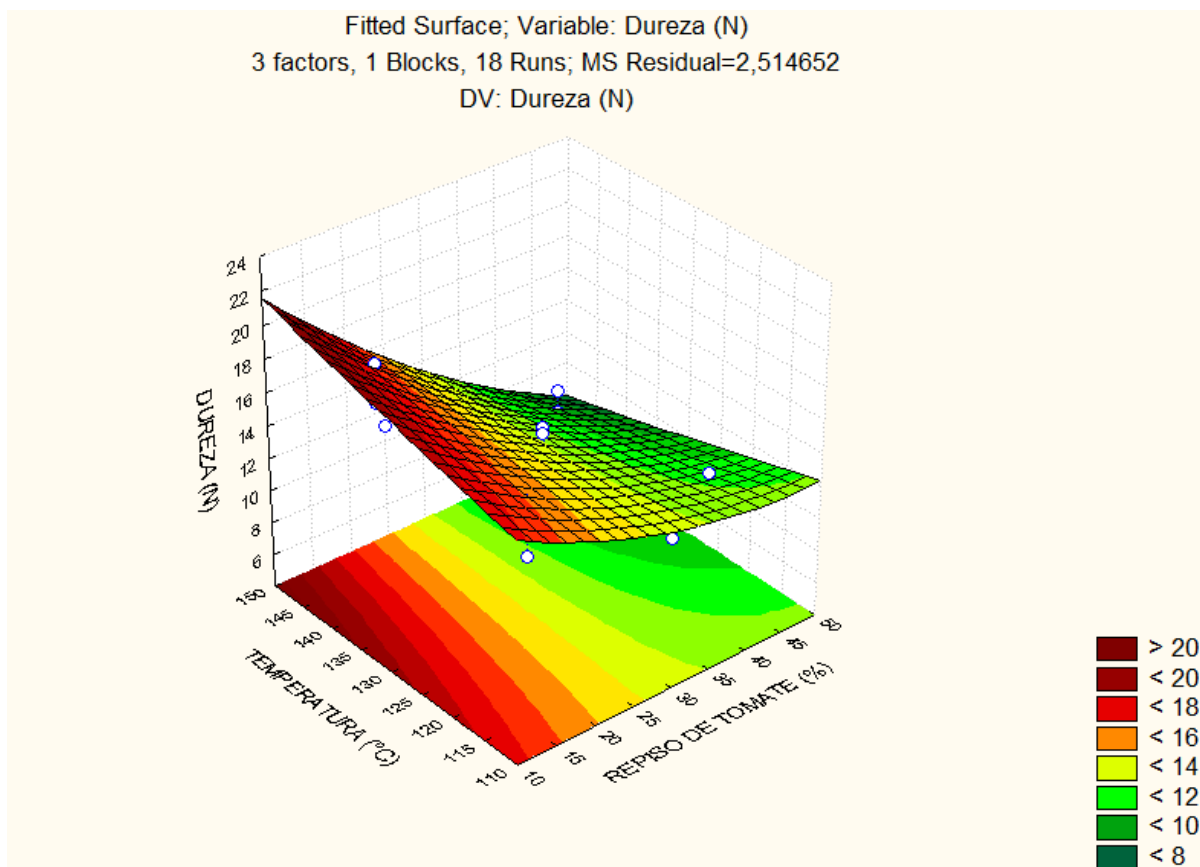


Figura 10 - Superfície de resposta para a textura dos extrudidos secos; $R^2 = 0,82633$; $R^2_{ajust.} = 0,63095$

Dureza Após Imersão em Leite

O consumo de cereais de pequeno-almoço é habitualmente feito em conjunto com leite, ao invés de ser efetuado com o produto a seco. Desta forma, torna-se bastante relevante o estudo das alterações da textura dos extrudidos quando sujeitos à imersão em leite.

De uma maneira geral verifica-se que após a imersão em leite os valores de dureza decrescem acentuadamente, devido a alterações que ocorrem ao nível da microestrutura dos produtos, sendo que esta redução é afetada pela composição ($p - value = 0,016$) e pela temperatura de processamento ($p - value = 0,036$).

Ao fim de 1 minuto de imersão em leite observou-se, tal como seria de esperar, uma redução dos níveis de dureza, comparativamente com os valores obtidos nos extrudidos secos. A maior percentagem de quebra do nível de dureza foi de 72%, referente a extrudidos com elevado teor de repiso de tomate processados a temperaturas elevadas (142°C), enquanto que a menor quebra de dureza foi de 9% e diz respeito aos extrudidos com teor intermédio de repiso de tomate processados à temperatura mais baixa (110°C), o que indica que temperaturas de processamento mais elevadas levam a uma maior quebra de dureza após imersão em leite. Pela observação da figura 11 é possível concluir que a dureza dos extrudidos diminui com o aumento da temperatura de processamento, independentemente da sua composição. Os valores mais elevados de dureza foram encontrados para os produtos com menor teor de repiso de tomate processados a uma temperatura mais baixa.

Os extrudidos com maior concentração de repiso de tomate processados a altas temperaturas foram aqueles que apresentaram os valores mais baixos de dureza.

Estes resultados vão de encontro aos obtidos por Fonseca (2011) que verificou igualmente que os extrudidos com maior concentração de repiso de tomate, processados a altas temperaturas, eram aqueles que apresentavam menor valor de dureza após de imersão em leite.

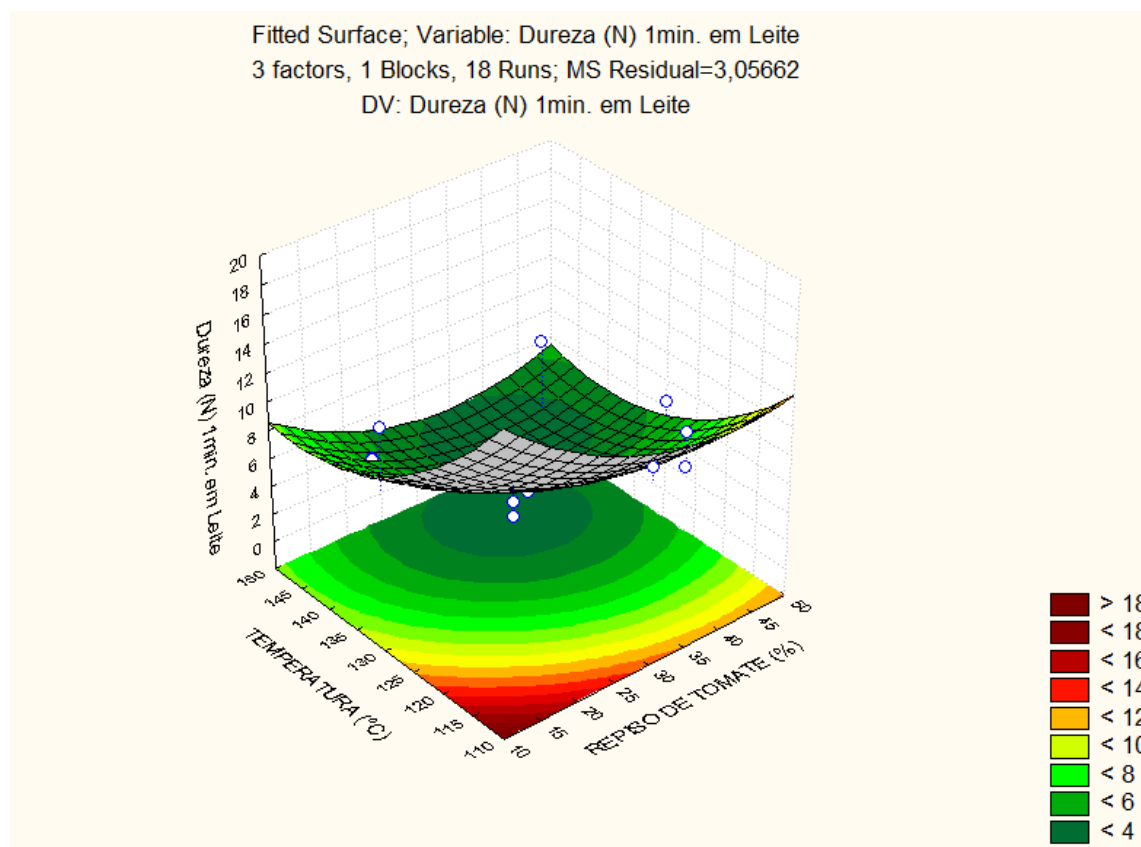


Figura 11 - Superfície de resposta para a textura dos extrudidos após imersão em leite durante 1 minuto

$$R^2 = 0,78483; R^2 \text{ ajust.} = 0,54276$$

Após 3 minutos de imersão em leite verificou-se que a média do valor global de dureza dos extrudidos diminuiu, ainda que pouco, em relação aos valores de dureza dos extrudidos secos e dos extrudidos imersos em leite durante 1 minuto.

Independentemente da temperatura, à medida que aumenta a concentração de repiso de tomate assiste-se a uma diminuição do nível de dureza até se atingir composições com teores intermédios de repiso de tomate. A partir desses níveis intermédios de repiso assiste-se ao processo inverso, ou seja, ao aumento da dureza dos extrudidos com teor de repiso de tomate mais elevado (Fig.12).

Os valores mais elevados de dureza dizem respeito às composições com menor concentração de repiso de tomate processadas a temperaturas menores. Por outro lado os menores valores de dureza dizem respeito aos extrudidos com concentrações intermédias de repiso de tomate processados a temperaturas mais elevadas.

Estes resultados não estão em total concordância com aqueles observados por Fonseca (2011) que observou que, ao fim de 3 minutos de imersão em leite, os extrudidos com menor dureza eram aqueles com um teor alto de repiso de tomate. No entanto os extrudidos com mais dureza ao fim de 3 minutos de imersão foram, tal como observado no presente trabalho, aqueles com menor concentração de repiso de tomate, processados a temperaturas mais baixas.

A superfície de resposta obtida (Fig.12) é apenas indicativa uma vez que o ajuste do modelo foi muito baixo.

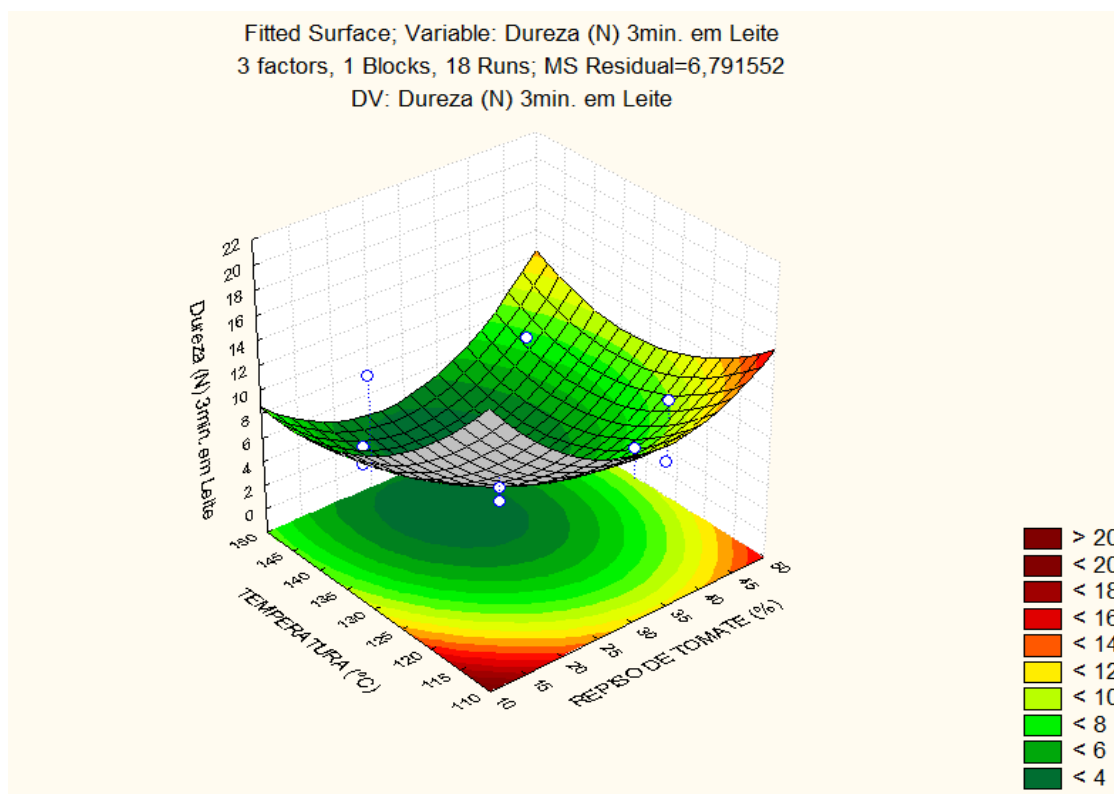


Figura 12 - Superfície de resposta para textura dos extrudidos após imersão em leite durante 3 minutos;

$$R^2 = 0,72038; R^2 \text{ ajust.} = 0,4058$$

Após 5 minutos de imersão em leite verificou-se a mesma tendência de decréscimo da dureza, cujos valores globais foram menores comparativamente com os obtidos anteriormente. Verificou-se, no entanto, que a interação entre a temperatura de processamento e a velocidade de parafuso ($p\text{-value}=0,029$) apresenta também efeito no valor da dureza para tempos de imersão mais longos. Através da observação da figura 13 é possível verificar que os extrudidos sofrem uma diminuição do nível de dureza com o aumento da temperatura de extrusão, independentemente da sua composição. Os níveis mais elevados de dureza obtidos continuam a ser referentes aos extrudidos com menor teor de repiso de tomate na sua composição processados a temperaturas mais baixas, enquanto que os valores mais baixos de dureza pertencem aos extrudidos com níveis intermédios e elevados de repiso de tomate na sua composição, processados a temperaturas mais elevadas. Verificou-se novamente que, para os tempos mais longos de imersão, a maior quebra de dureza (74%) pertence aos

extrudidos processados a temperaturas elevadas (142°C) enquanto que a menor quebra de dureza observa-se nos extrudidos processados a temperaturas mais baixas (110°C).

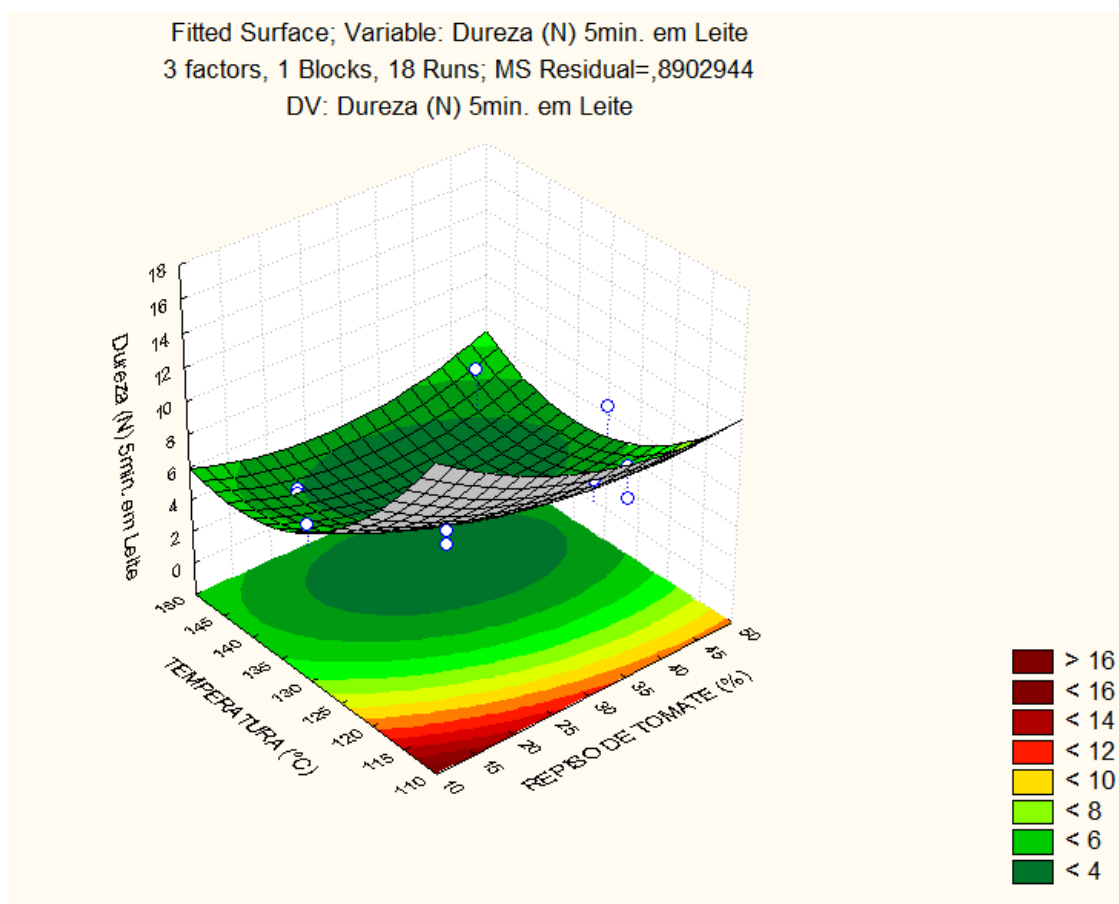


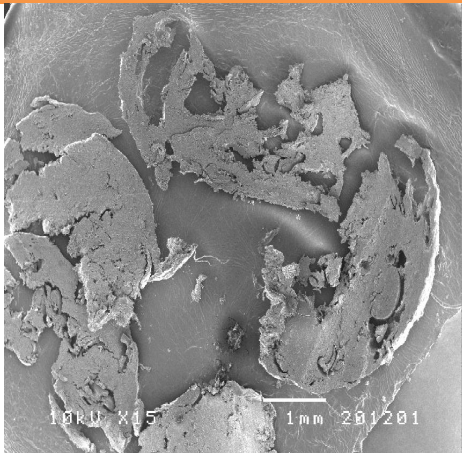

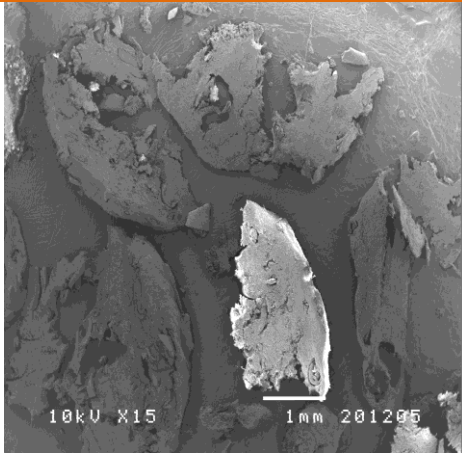
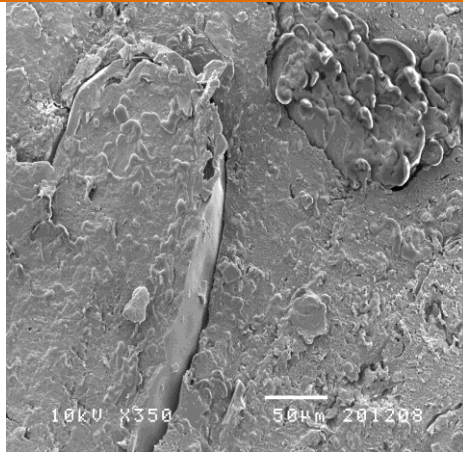
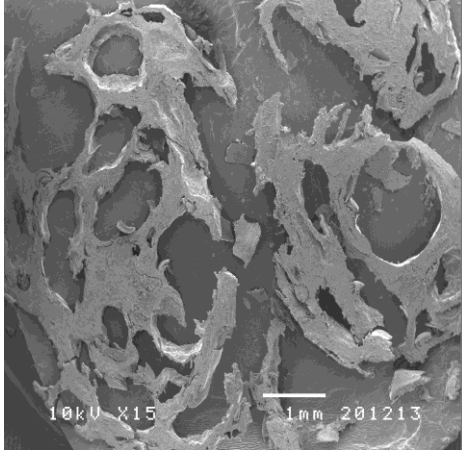
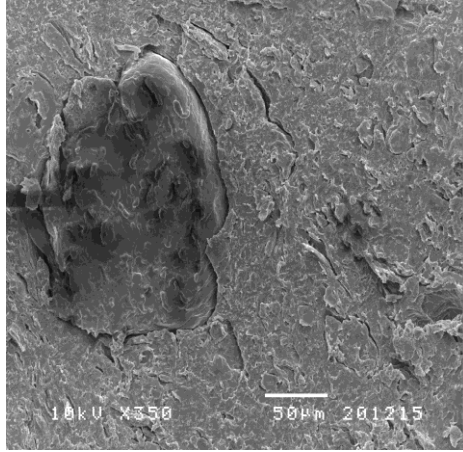
Figura 13 - Superfície de resposta para textura dos extrudidos após imersão em leite durante 5 minutos;

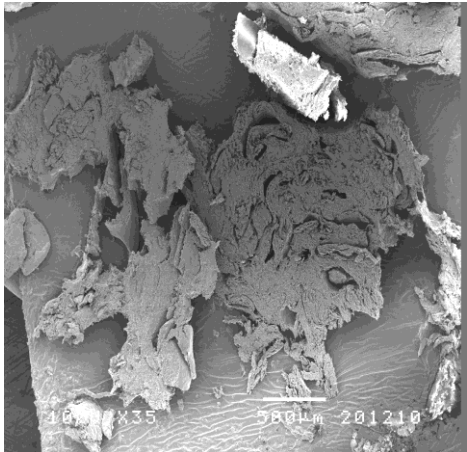
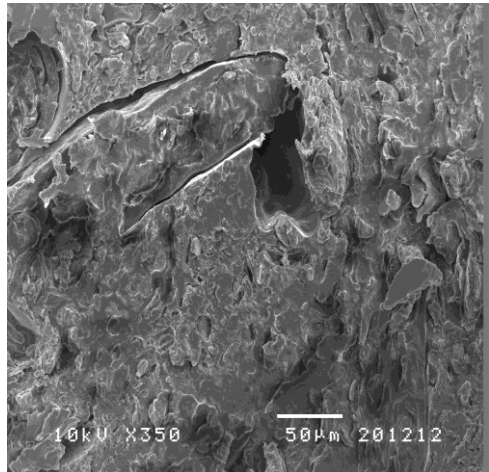
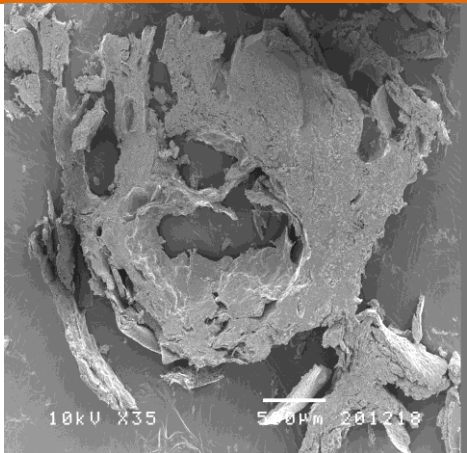
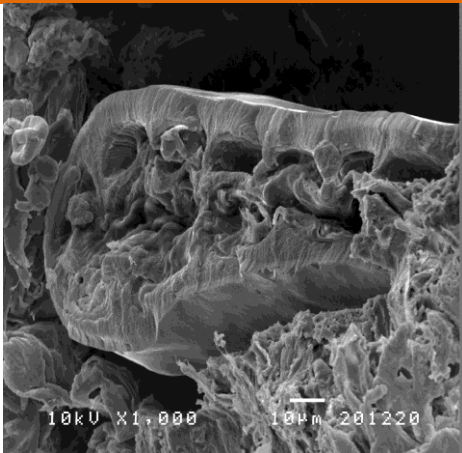
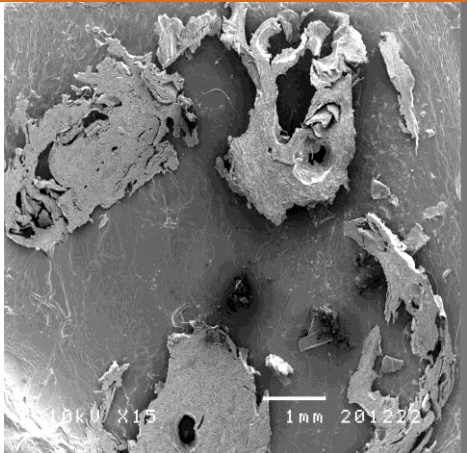
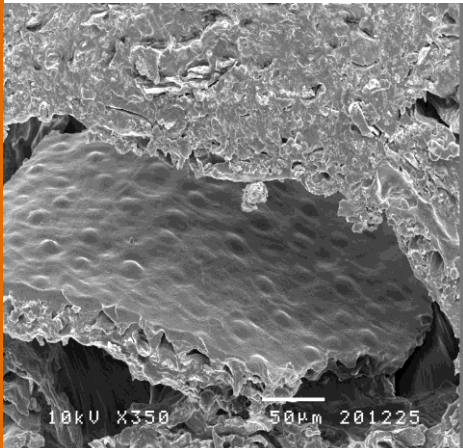
$R^2 = 0,89317$; $R^2_{ajust.} = 0,773$

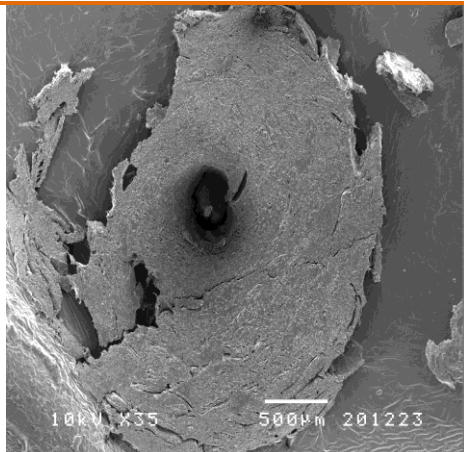
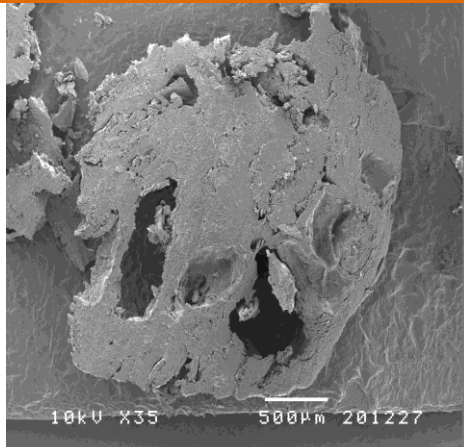
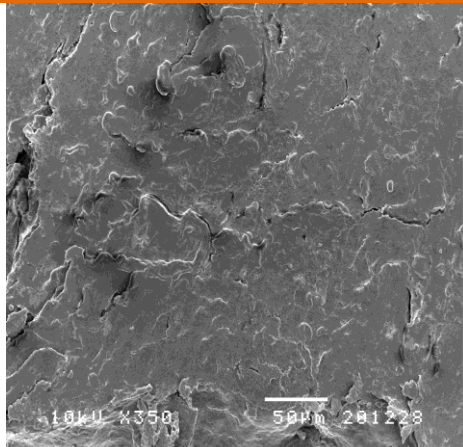
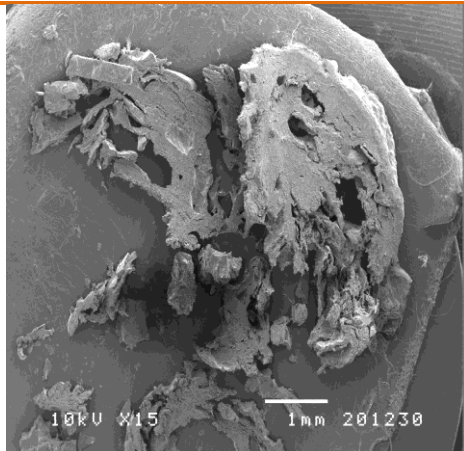
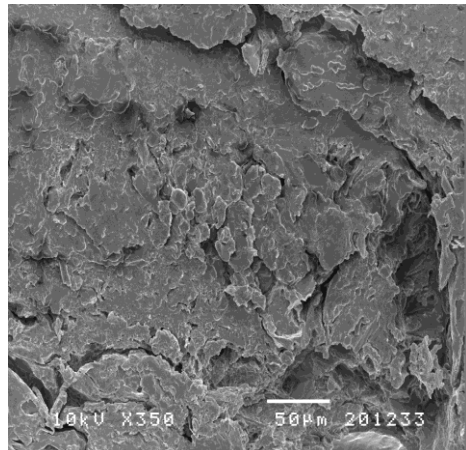
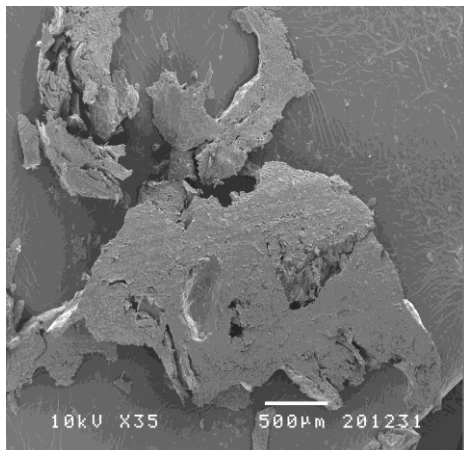
Fazendo uma análise global dos resultados de dureza após a imersão em leite, é possível concluir que a temperatura apresenta um efeito mais significativo na dureza dos extrudidos imersos em leite, comparativamente com o efeito da composição. Em todos os tempos de imersão analisados observou-se que os extrudidos processados a temperaturas mais elevadas foram aqueles que registaram menores valores de dureza após imersão em leite. A influência das altas temperaturas é também visível quando se analise a quebra de dureza após imersão em leite, que foi maior para os extrudidos processados a altas temperaturas, e menor para os extrudidos processados a baixas temperaturas. Este fato poderá estar relacionado com uma maior porosidade da estrutura dos extrudidos produzidos a temperaturas mais elevadas que faz com que ocorra maior absorção de leite e, por consequência, uma maior quebra na dureza em relação aos extrudidos menos porosos.

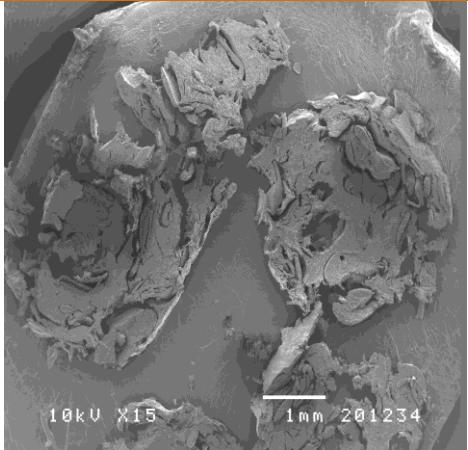
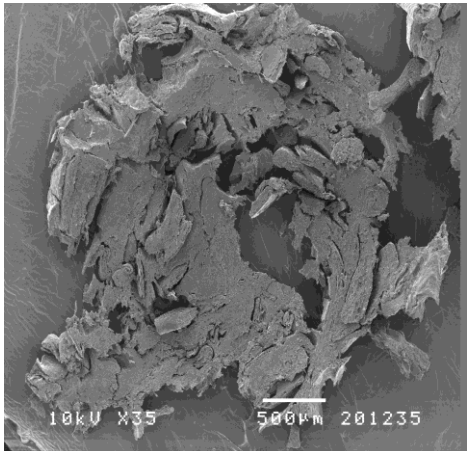
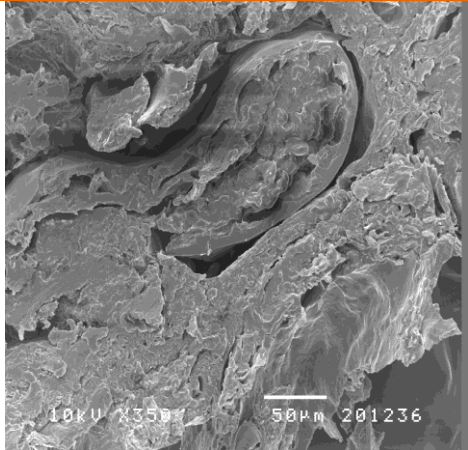
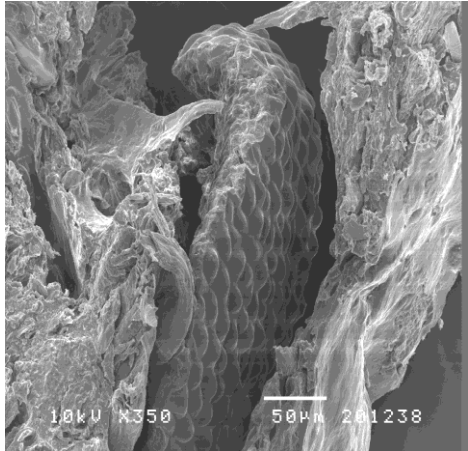
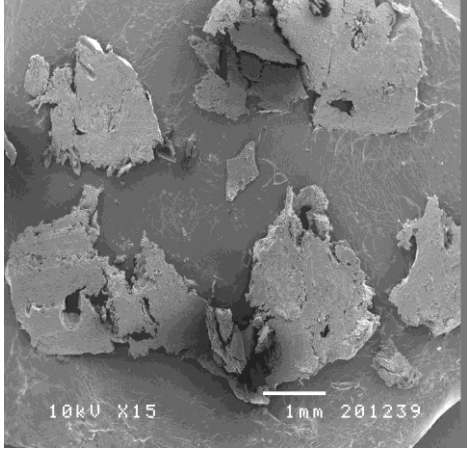
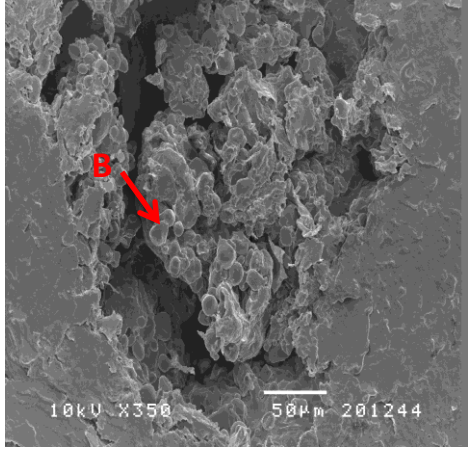
6. Avaliação da microestrutura dos extrudidos por microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

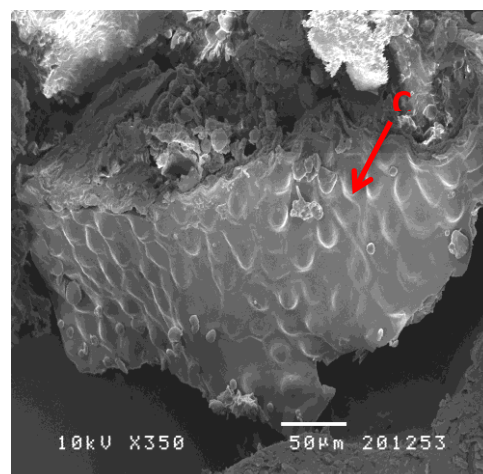
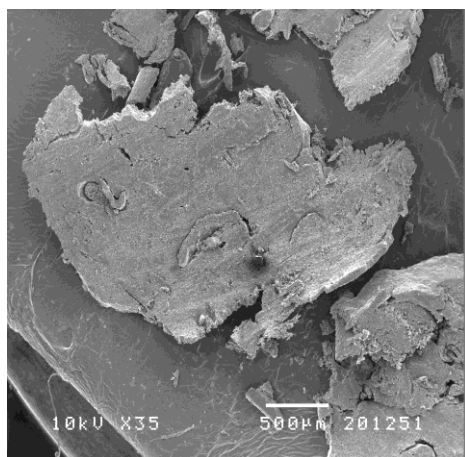
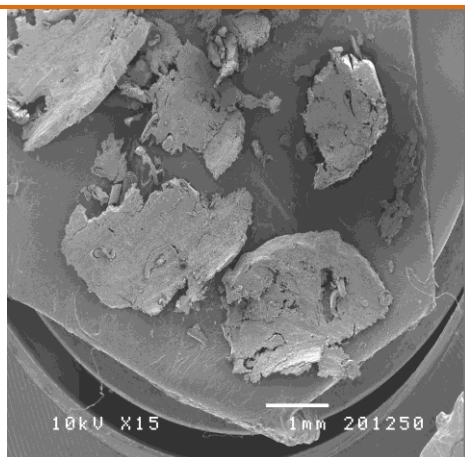
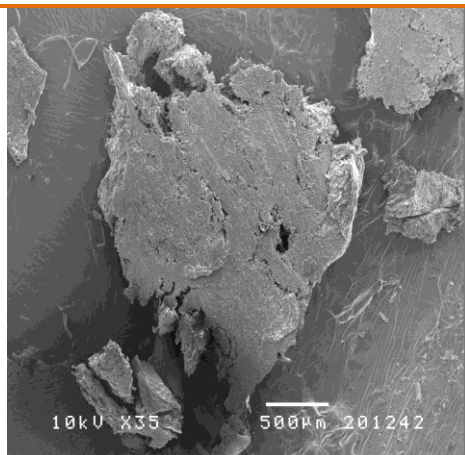
Quadro 12- Fotografias da microestrutura dos extrudidos (corte transversal) obtidos através de microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

Formulação e Condições de Processamento	Microestrutura dos extrudidos - Fotografias de microscopia eletrônica a diferentes ampliações	
<p>Repiso: 18%</p> <p>Farinha Castanha: 82%</p> <p>Temperatura (T2 = T3): 118°C</p> <p>V.P.(*) : 116 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 18%</p> <p>Farinha Castanha: 82%</p> <p>Temperatura (T2 = T3): 118°C</p> <p>V.P.(*) : 204 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 18%</p> <p>Farinha Castanha: 82%</p> <p>Temperatura (T2 = T3): 142°C</p> <p>V.P.(*) : 116 r.p.m</p>		

<p>Repiso: 18%</p> <p>Farinha Castanha: 82%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 142°C</p> <p>V.P.(*) : 204 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 42%</p> <p>Farinha Castanha: 58%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 118°C</p> <p>V.P.(*) : 116 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 42%</p> <p>Farinha Castanha: 58%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 118°C</p> <p>V.P.(*) : 204 r.p.m</p>		

		
<p>Repiso: 42%</p> <p>Farinha Castanha: 58%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 142°C</p> <p>V.P.(*) : 116 r.p.m</p>	 	
<p>Repiso: 42%</p> <p>Farinha Castanha: 58%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 142°C</p> <p>V.P.(*) : 204 r.p.m</p>	  	

<p>Repiso: 50%</p> <p>Farinha Castanha: 50%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>	 	 
<p>Repiso: 10%</p> <p>Farinha Castanha: 90%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		

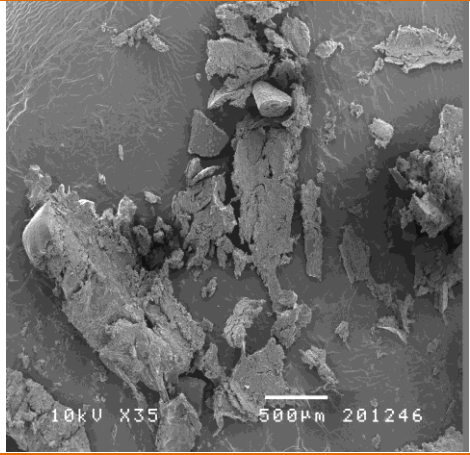
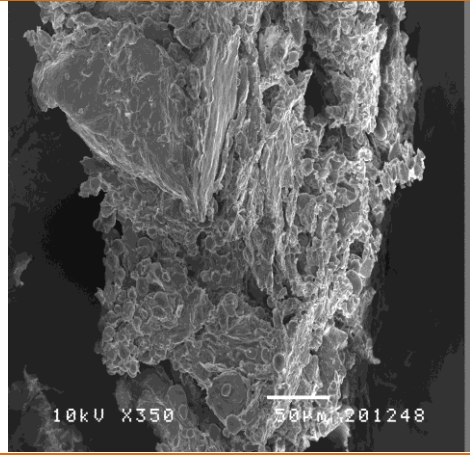
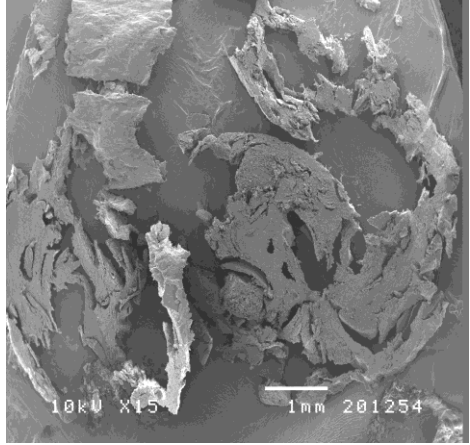
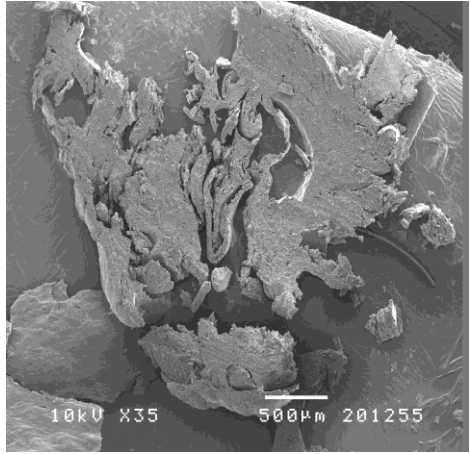
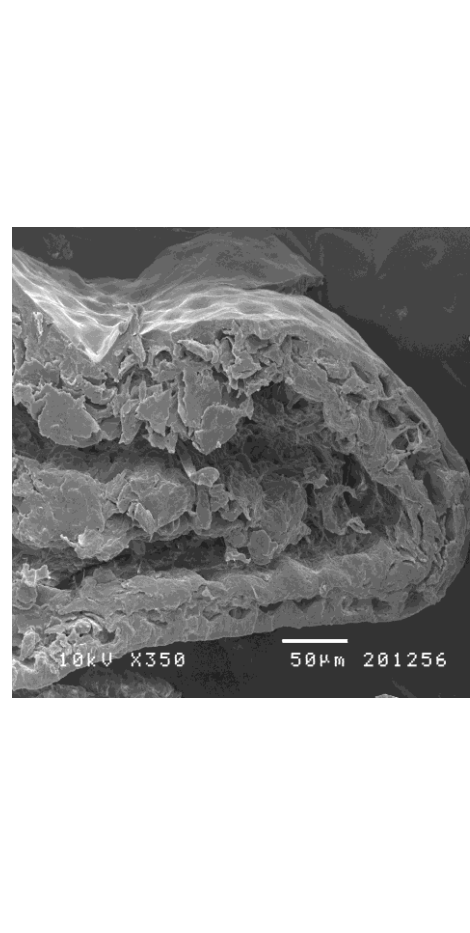

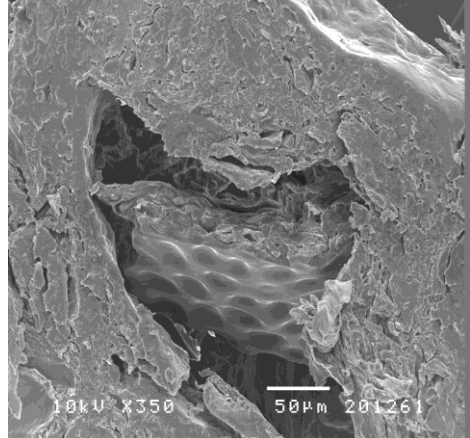



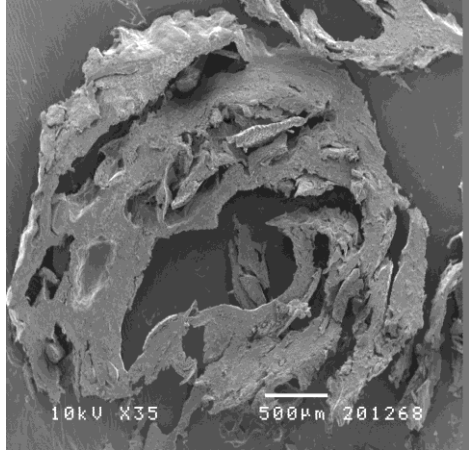
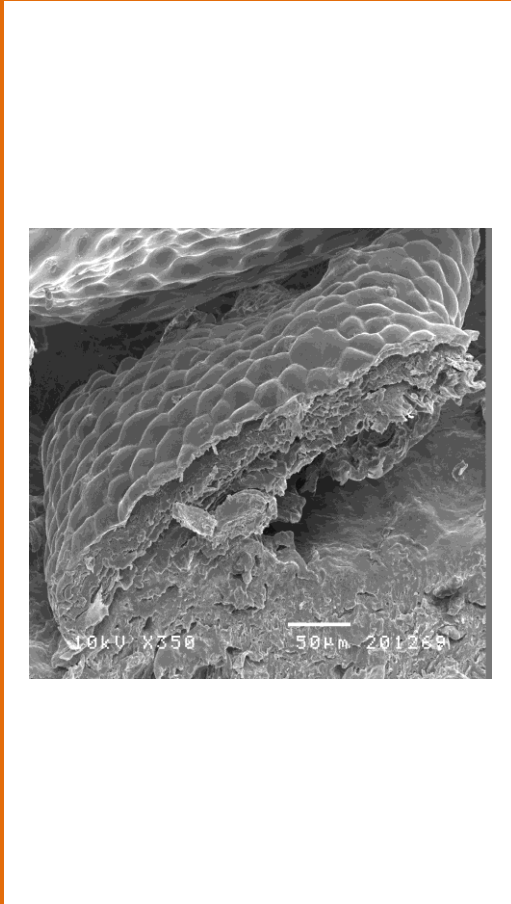
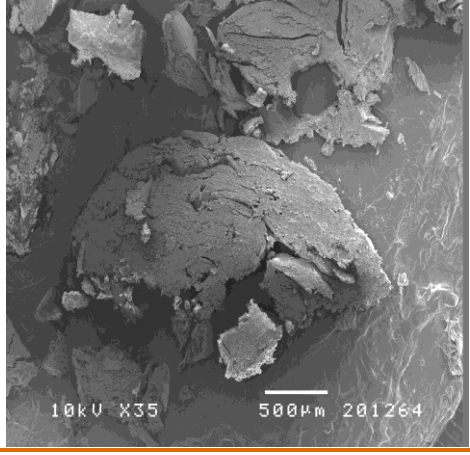
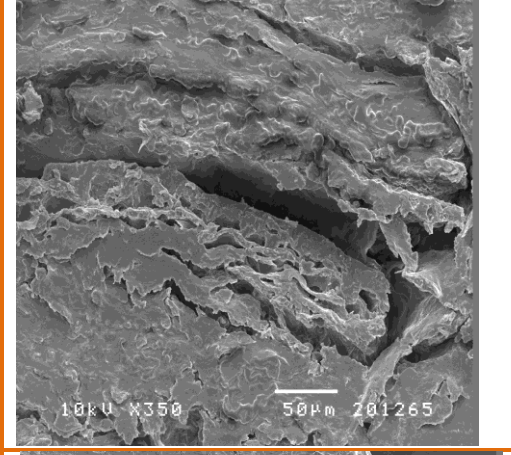
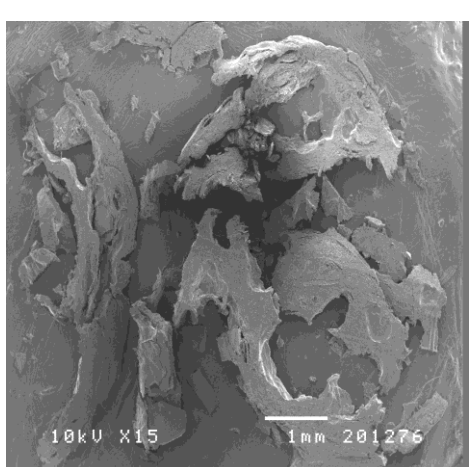
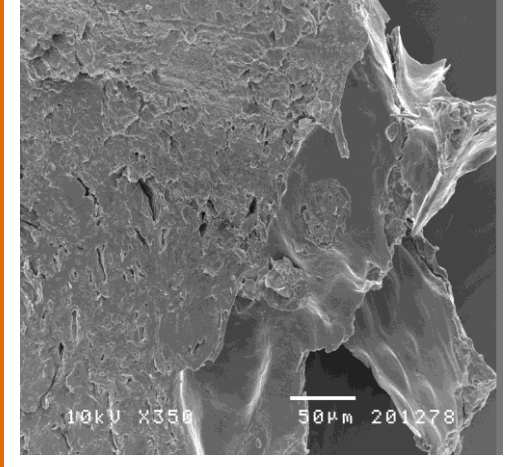
Repiso: **30%**

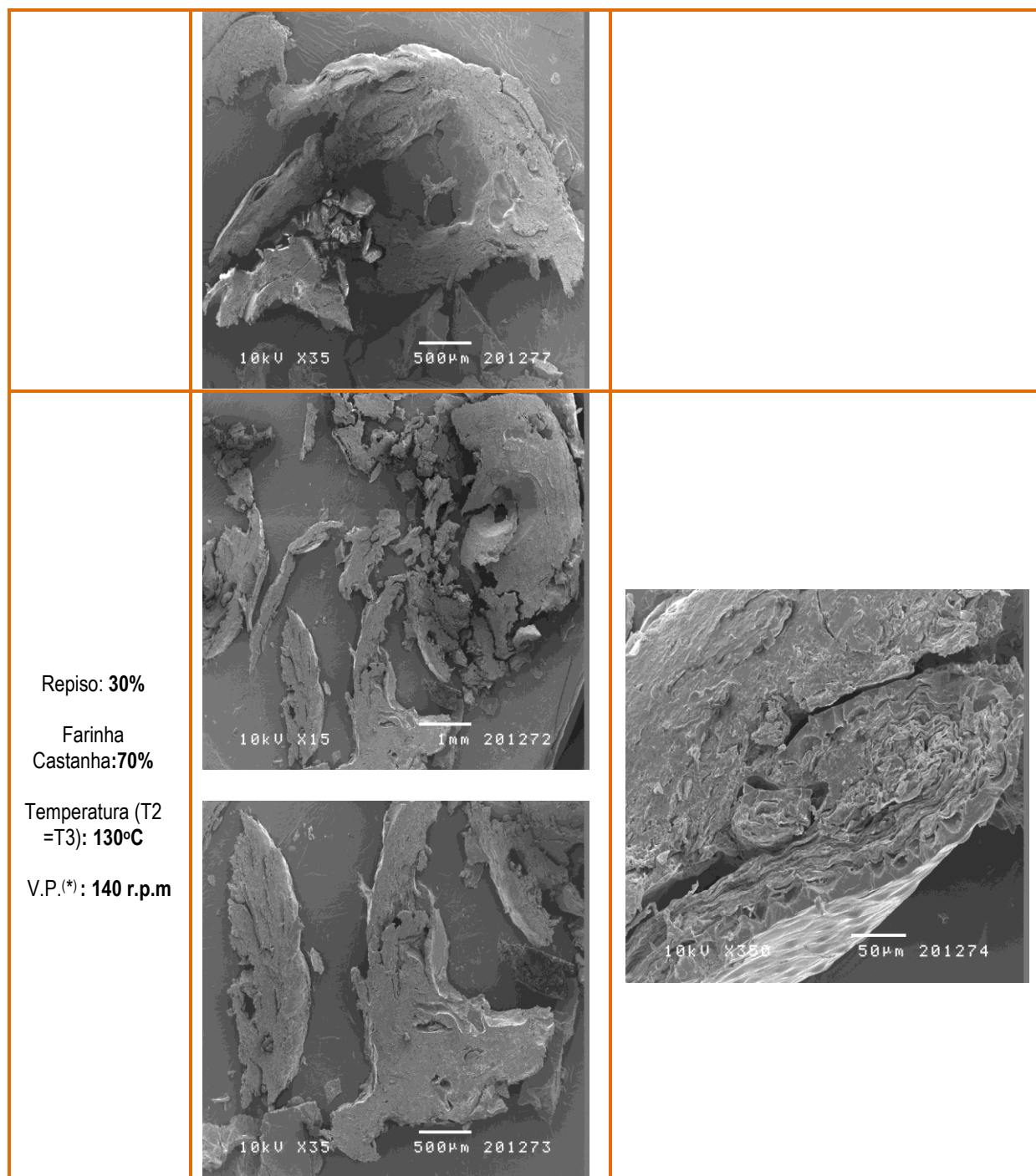
Farinha
Castanha: **70%**

Temperatura (T2
=T3): **110°C**

V.P.(*) : **140 r.p.m**

<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha:70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 150°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha:70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 100 r.p.m</p>	 	
<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha:70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 180 r.p.m</p>		

<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha:70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>	 	
<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha:70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		
<p>Repiso: 30%</p> <p>Farinha Castanha:70%</p> <p>Temperatura (T2 =T3): 130°C</p> <p>V.P.(*) : 140 r.p.m</p>		



*V.P. – Velocidade de Parafuso

Relativamente aos extrudidos com 18% de repiso de tomate e 82% de farinha de castanha verifica-se que estes apresentam uma superfície irregular, razoavelmente alveolada e com alvéolos irregulares de todos os tamanhos, com predominância de alvéolos grandes. É possível detetar a presença de grânulos de amido intumescidos, possivelmente gelatinizados, total ou parcialmente, não se verificando a fusão completa dos mesmos (ver ponto A do Quadro 2). De entre os extrudidos com esta composição destacam-se os que foram processados a 142°C com uma velocidade de parafuso de 116 r.p.m., pois apresentam uma estrutura bastante distinta das restantes, com bastantes alvéolos de grande dimensão e uma superfície que apresenta poucas zonas contínuas, comparativamente

com os extrudidos da mesma composição. Perante este fato é possível considerar que, no caso destes extrudidos, a temperatura e a velocidade de parafuso tiveram algum tipo de efeito na estrutura dos produtos, verificando-se que a temperatura mais elevada conjugada com uma velocidade de parafuso mais reduzida resultou num extrudido com uma microestrutura muito mais alveolada e com alvéolos de maior dimensão.

Quanto aos extrudidos com 42% de repiso de tomate e 58% de farinha de castanhas estes apresentam uma superfície regular, algo coesa e pouco alveolada no geral. Os alvéolos presentes são de tamanhos variados mas maioritariamente de grande dimensão. A temperatura e a velocidade de parafuso parecem não ter tido um efeito muito notório nas características da microestrutura dos extrudidos.

Os extrudidos com 50% de repiso de tomate apresentam uma estrutura bastante irregular, com poucas zonas lisas devido à sua matriz desagregada e aparentemente pouco coesa. É possível verificar a presença de alguns poros de formas irregulares de média e pequena dimensão, sendo estes últimos maioritariamente achatados e alongados, assemelhando-se a pequenas fendas.

Em relação aos extrudidos com concentração de 10% repiso de tomate verifica-se que estes apresentam uma superfície bastante regular, maioritariamente lisa e contínua, com poucos alvéolos, sendo que os alvéolos existentes apresentam formas regulares e são de pequena dimensão. É possível observar, no seu interior, a presença de grânulos de amido (ver ponto B do Quadro 1), a maioria deles intumescidos (comprimento maior do que 4-8µm) (Correia, 2010). Estes extrudidos parecem ter uma elevada densidade e uma estrutura bastante coesa. A densidade elevada poderá estar relacionada com um menor nível de gelatinização do amido devido à utilização de temperaturas demasiado baixas e/ou ao maior teor de açúcares presentes, nomeadamente sacarose. Sacchetti *et al.* (2004) observaram que o aumento de farinha de castanha na composição de extrudidos à base de farinha de arroz, produzidos a 120°C, se traduziu num aumento de densidade dos produtos. O mesmo autor sugere que o aumento da densidade poderá estar ligado ao maior teor de sacarose presente nas misturas com maior teor de farinha de castanha que faz com que a gelatinização do amido ocorra em menor extensão. A presença de uma quantidade apreciável de açúcares nas castanhas reduz a gelatinização do amido através da redução da quantidade de água presente no meio (Sumnu *et al.*, 2000 *cit in*. Demirkesen *et al.*, 2010). Desta forma, a matriz não consegue aprisionar as bolhas de gás, o que resulta numa estrutura menos porosa e mais densa. Demirkesen *et al.* (2010) observaram o mesmo fenómeno na produção de pão a partir de uma mistura de farinha de arroz e farinha de castanha, verificando que os pães produzidos com maior teor de farinha de castanha apresentavam a estrutura mais compacta. Ao analisar as fotografias dos extrudidos com 30% de repiso e 70% de farinha de castanha é possível verificar que a sua microestrutura difere com os diferentes parâmetros de extrusão. De um modo geral, e excetuando os extrudidos produzidos com temperaturas mais baixas (110°C), os extrudidos apresentam uma estrutura algo desagregada e aparentam ter pouca coesividade. Aqueles que foram processados a temperatura mais baixa (110°C) apresentam uma superfície extremamente lisa e praticamente contínua, coesa e densa com a presença de alguns alvéolos de pequena dimensão e maioritariamente achatados, sendo possível observar a presença de grânulos de amido intumescidos

(ver ponto C do Quadro 1). Os extrudidos que foram processados a temperaturas de intermédias (130°C) apresentam uma estrutura mais alveolada do que os processados a uma temperatura mais baixa, alvéolos esses que são mais arredondados nos extrudidos processados com velocidades de parafuso mais elevadas (180r.p.m.), enquanto os produzidos a velocidades de parafuso mais baixas (100 e 140r.p.m.) apresentam alvéolos mais achatados. Apesar de não ser possível fazer uma análise concreta sobre a microestrutura dos extrudidos processados a temperaturas mais elevadas (150°C), uma vez que a amostra se apresenta algo danificada, estes produtos aparentam ter uma superfície pouco alveolada e com alvéolos de pequenas dimensões.

Em suma, é possível concluir que tanto a composição dos extrudidos como a temperatura de processamento têm uma influência significativa na microestrutura dos produtos. Verificou-se que extrudidos com um elevado teor de farinha de castanha apresentam uma estrutura mais coesa enquanto que os extrudidos com um elevado teor de repiso apresentam uma estrutura mais quebradiça, menos coesa e com maior descontinuidade. Por outro lado, os extrudidos processados a uma temperatura mais elevada apresentam, no geral, uma estrutura mais alveolada e com alvéolos de maior dimensão comparativamente com aqueles processados a temperaturas mais baixas. Estas conclusões foram semelhantes aquelas reportadas por Fonseca (2011). No entanto é visível uma pequena diferença na estrutura dos produtos com 18% de repiso de tomate que, no caso dos extrudidos do autor, parecem ter uma menor quantidade de alvéolos comparativamente com os extrudidos com a mesma composição produzidos no presente trabalho.

7. Capacidade de Hidratação dos Extrudidos

A capacidade de absorção de leite dos extrudidos após imersão foi influenciada pela temperatura de processamento, tanto na forma linear ($p\text{-value} = 0,034$) como na forma quadrática ($p\text{-value} = 0,017$) e pela composição das amostras ($p\text{-value} = 0,037$). Ao fim de 1 minuto de imersão verifica-se que o aumento da temperatura de processamento se reflete num aumento da capacidade de absorção de leite, independentemente da sua composição (Fig.14). A capacidade de absorção de leite variou também com a composição da amostra, verificando-se que para temperaturas de processamento baixas e intermédias, os extrudidos aumentaram a sua capacidade de absorção de leite, até concentrações de repiso de tomate intermédias, sendo que essa capacidade diminui para concentrações de repiso de tomate mais elevadas. No entanto, para temperaturas de extrusão mais elevadas, verifica-se uma tendência geral de diminuição da capacidade de absorção de leite com o aumento de repiso de tomate na composição dos produtos.

Os extrudidos que apresentaram uma menor capacidade de absorção de leite foram aqueles processados a temperaturas mais baixas enquanto que a maior capacidade de absorção de leite pertence aos extrudidos processados a temperaturas mais elevadas, nomeadamente aqueles com

níveis baixos e intermédios de repiso de tomate. Desta forma, observa-se a existência de uma provável relação entre a absorção de leite e a porosidade dos diferentes extrudidos, sendo claro que os extrudidos que obtiveram maior valor de absorção de leite foram aqueles cuja microestrutura apresentava maior porosidade e/ou poros de maior dimensão, verificando-se o oposto para os extrudidos menos porosos.

Fonseca (2011) observou um padrão de absorção de leite, ao fim de 1 minuto de imersão, semelhante ao registado no presente trabalho, verificando que os extrudidos que absorveram uma menos leite foram aqueles processados a baixas temperaturas e com menor incorporação de repiso de tomate (extrudidos menos porosos) enquanto que os extrudidos que absorveram mais leite foram aqueles processados a temperaturas altas com maior teor de repiso de tomate (extrudidos mais porosos).

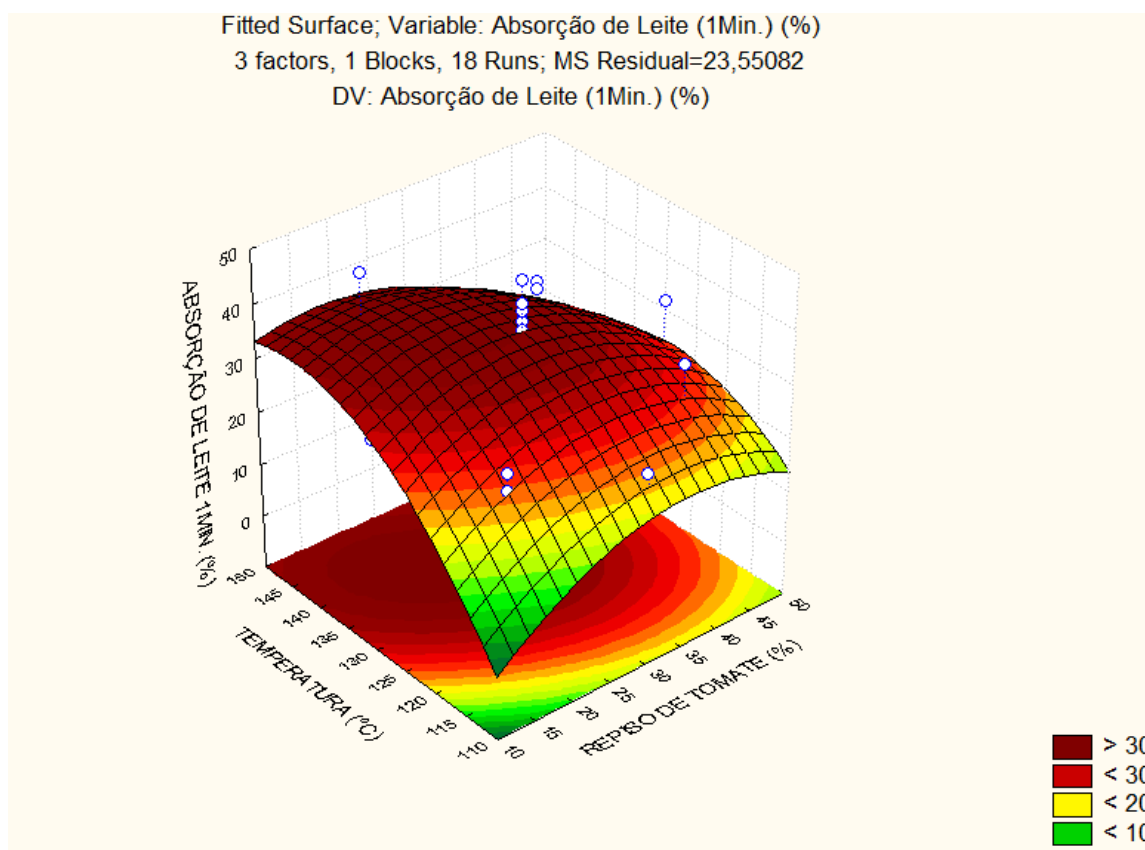


Figura 14 - Superfície de resposta para a absorção de leite dos extrudidos após imersão durante 1 minuto;

$$R^2 = 0,7845; R^2 \text{ ajust.} = 0,54207$$

Ao fim de 3 minutos de imersão em leite observa-se a mesma tendência de aumento da capacidade de absorção de leite com o aumento da temperatura de processamento (Fig.15). No entanto,

verifica-se que a capacidade de absorção de leite é também afetada pela interação entre a composição e a velocidade de parafuso (p – value = 0,030). Os extrudidos que apresentaram menor capacidade de absorção de leite continuam a ser aqueles processados a temperaturas mais baixas com menores níveis de repiso de tomate na composição. Por outro lado, a maior capacidade de absorção de leite foi observada nos extrudidos processados a temperaturas mais elevadas.

Verificou-se que a superfície de resposta observada na figura 15 é semelhante à anterior (fig.14) o que significa que a absorção de leite dos extrudidos é rápida, ocorrendo, maioritariamente, durante o primeiro minuto de imersão.

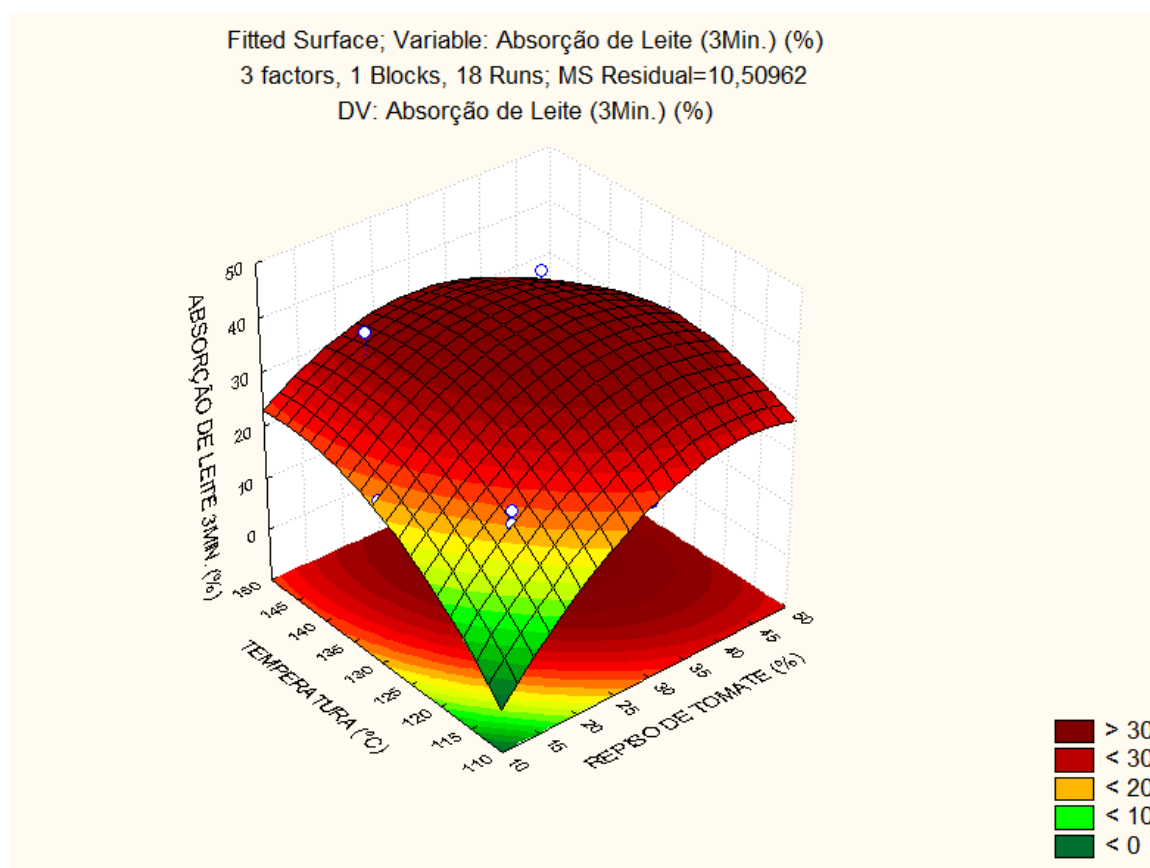


Figura 15 - Superfície de resposta para a absorção de leite dos extrudidos após imersão durante 3 minutos;

$$R^2 = 0,84659 ; R^2 \text{ ajust.} = 0,67399$$

Ao fim de 5 minutos de imersão a superfície de resposta (fig.16) é praticamente igual à superfície de resposta referente à absorção de leite ao fim de 3 minutos de imersão (fig.15) o que significa que, ao fim de 3 minutos de imersão os extrudidos não absorveram mais leite.

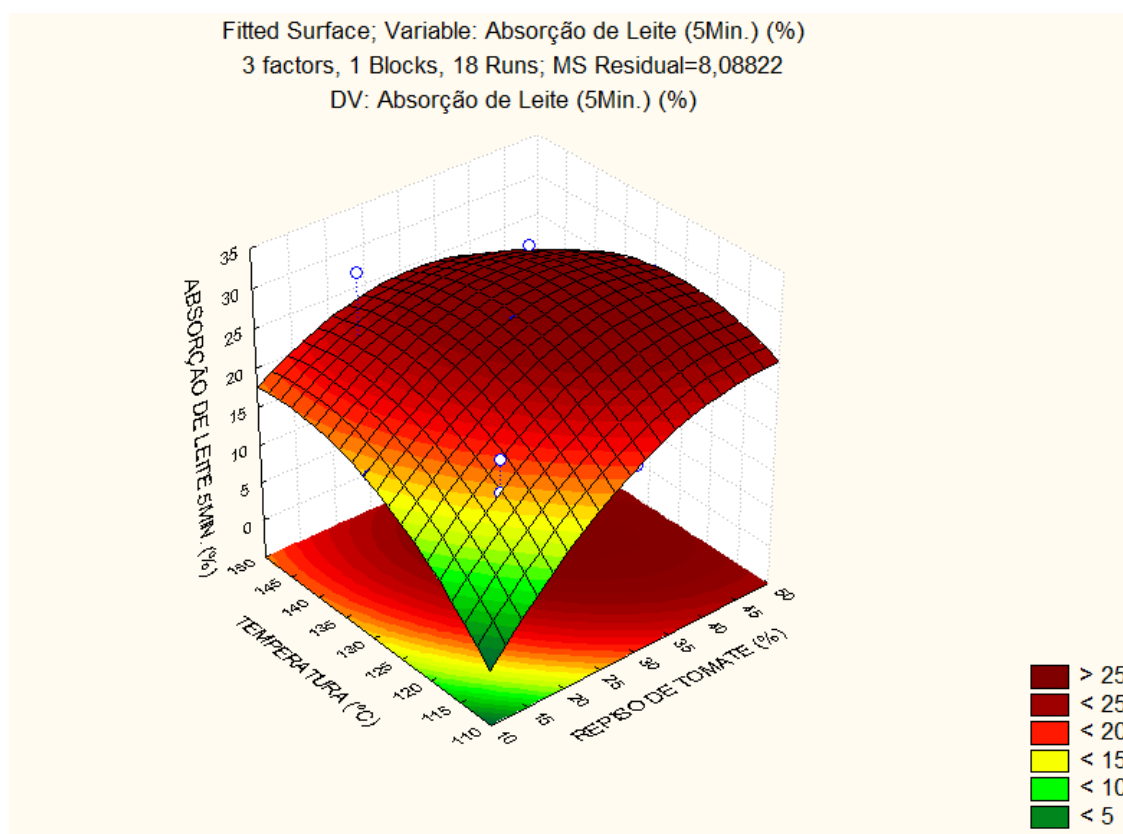


Figura 16 - Superfície de resposta para a absorção de leite dos extrudidos após imersão durante 5 minutos;

$$R^2 = 0,783; R^2_{\text{ajust.}} = 0,53887$$

Em suma, é possível concluir que os extrudidos com maior capacidade de absorção de leite são aqueles processados a temperaturas mais elevadas e cuja microestrutura é mais porosa, sendo que a maior parte do leite é absorvida no primeiro minuto de imersão.

Fonseca (2011) observou, igualmente, que os extrudidos com maior capacidade de absorção de leite eram aqueles com uma microestrutura mais porosa. No entanto a tomada de leite por parte dos extrudidos produzidos pelo autor foi mais gradual, verificando-se que a maior parte do leite só era absorvida ao fim de 3 minutos. Esta absorção mais gradual poderá estar relacionada com a diferente fieira utilizada no processo de extrusão-cozedura. Fonseca (2011) utilizou uma fieira laminar que produziu extrudidos com uma estrutura mais compacta e com pouca expansão enquanto que no presente trabalho foi utilizada uma fieira capilar obtendo-se extrudidos com uma maior expansão e uma estrutura menos compacta que terá permitido uma absorção de leite mais rápida.

8. Análise geral das características estruturais dos extrudidos

Através da análise dos dados relativos às propriedades estruturais dos extrudidos é possível traçar alguns padrões que relacionam as diferentes composições e condições de extrusão-cozedura com as características estruturais dos extrudidos.

Relativamente aos extrudidos com maior teor de farinha de castanha é possível verificar que apresentam níveis de dureza, sua generalidade, mais elevados do que as dos extrudidos com maior concentração de repiso de tomate. O fato de o amido retrogradado estar presente em maior quantidade nos extrudidos com maior incorporação de farinha de castanha poderá explicar os elevados níveis de dureza destes produtos. A análise da microestrutura é importante para melhor perceber este fenómeno, sendo possível observar que os extrudidos com maior teor de farinha de castanha apresentam matrizes mais densas, contínuas e coesas enquanto que os extrudidos com maior teor de repiso de tomate apresentam uma estrutura menos densa, mais desagregada e com mais descontinuidades ao longo da sua superfície.

A dureza após imersão em leite é afetada, sobretudo, pelas altas temperaturas de processamento verificando-se que as maiores quebras de dureza, comparativamente com a dureza dos extrudidos secos, estão associadas aos produtos processados a temperaturas mais elevadas, enquanto os produtos processados a temperaturas mais baixas apresentam uma menor quebra de dureza. Isto poderá estar relacionado com a maior porosidade observada nos extrudidos processados a temperaturas mais elevadas.

A taxa de expansão poderá estar relacionada não só com a composição dos extrudidos mas também com a temperatura de processamento dos mesmos, verificando-se uma taxa de expansão mais elevada, em termos médios, nos extrudidos produzidos sob altas temperaturas e com menor concentração de repiso de tomate. Observa-se uma relação entre a microestrutura dos extrudidos e a taxa de expansão, uma vez que, de uma forma geral, os extrudidos com maior número de poros apresentam uma maior taxa de expansão. No entanto este padrão não se verifica para todas as formulações, uma vez que algumas formulações menos porosas e mais densas (10% de repiso de tomate), apresentam valores de expansão maiores do que alguns produtos aparentemente mais porosos (50% de repiso de tomate).

Parece existir uma relação entre o número e tamanho de poros e a capacidade de absorção de leite, verificando-se que os extrudidos com as estruturas mais porosas apresentam as percentagens de absorção de leite mais elevadas. A capacidade de absorção de leite aparenta, também, estar relacionada com a temperatura, verificando-se que, na maioria dos casos, extrudidos processados sob temperatura mais elevadas absorveram mais leite do que os processados a temperaturas mais baixas. Esta observação reforça a hipótese de que as temperaturas mais elevadas produzem estruturas mais porosas ou com poros de maior dimensão.

Os principais efeitos que as diferentes composições e temperaturas de processamento causam nas características estruturais dos extrudidos estão representados na figura 17.

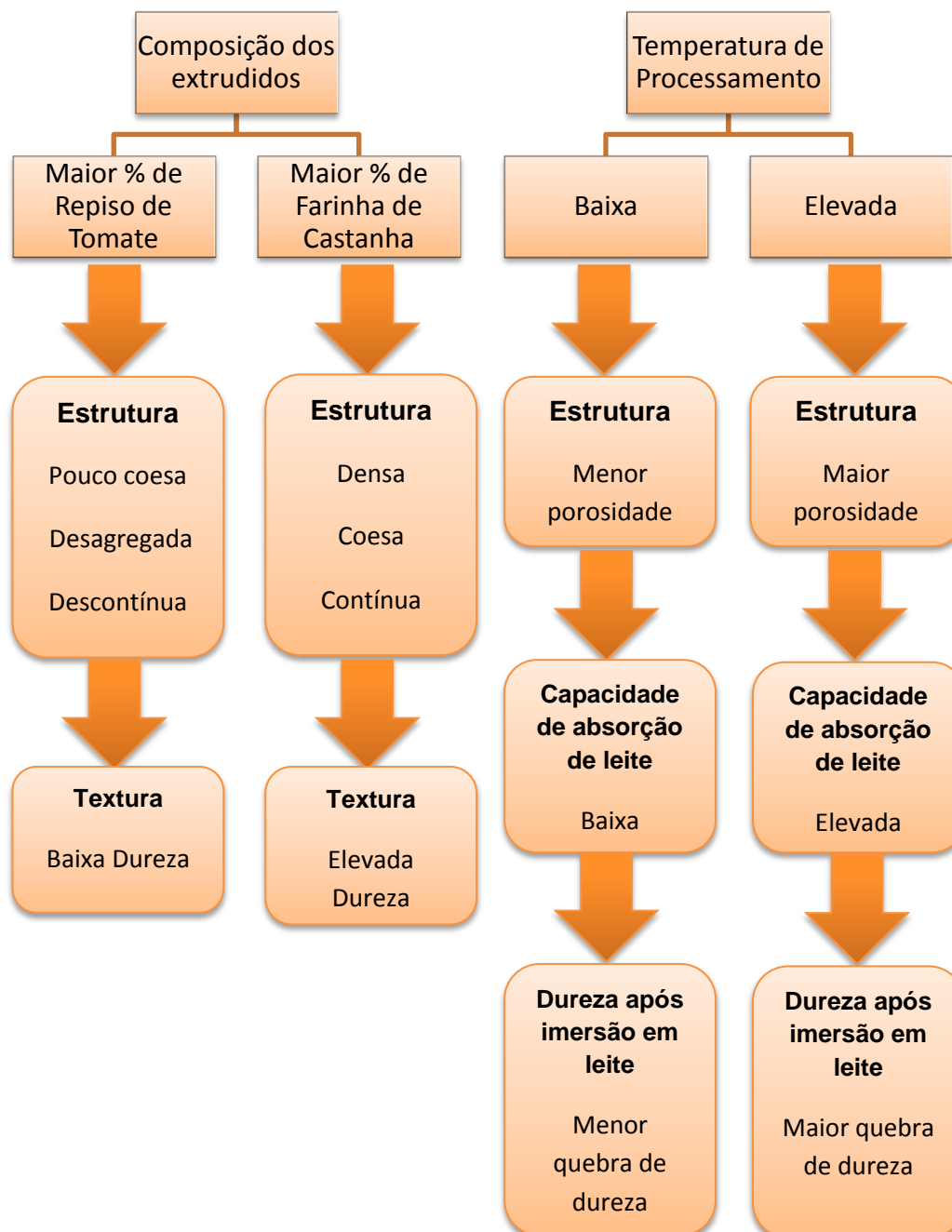


Figura 17 - Representação esquemática das diferentes alterações estruturais em função das diferentes temperaturas de processamento e diferentes composições

9. Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante dos extrudidos foi avaliada utilizando a média de TEAC (mM Trolox/100g) das diferentes massas de extrudidos analisadas. Verifica-se que a atividade antioxidante é influenciada pela temperatura de processamento, tanto na forma linear (p-value = 0,017) como na forma quadrática (p-value = 0,012) e pela composição da mistura (p-value = 0,047). Através da análise da figura 18 observa-se que os extrudidos com maior atividade antioxidante são aqueles processados a temperaturas mais altas enquanto que os extrudidos com menor atividade antioxidante são aqueles processados a temperaturas mais baixas e com menor incorporação de repiso de tomate. Para todas as composições, o aumento de temperatura de extrusão é acompanhado, inicialmente, por uma diminuição da atividade antioxidante até temperaturas intermédias. No entanto, a partir de temperaturas de 120-125°C, os valores de atividade antioxidante dos extrudidos começam a aumentar (Fig.18).

O fenómeno de redução de atividade antioxidante a baixas temperaturas poderá estar ligado à degradação do licopeno, nomeadamente dos seus isómeros da forma *trans*. De acordo com Shi *et al.* (2008), durante a primeira hora de processamento de polpa de tomate a temperaturas de 100°C, a concentração de formas *trans* do licopeno tem tendência a diminuir, enquanto nas formas *cis* se verifica exatamente o oposto. No entanto, e segundo o mesmo autor, a reação de degradação das formas *trans* ocorre em maior extensão do que a formação de formas *cis*, o que cria um balanço negativo na quantidade de licopeno, traduzindo-se num decréscimo da atividade antioxidante. A redução de atividade antioxidante a baixas temperaturas é mais acentuada nos extrudidos com mais repiso de tomate possivelmente porque estes possuem uma maior concentração inicial de licopeno do que os extrudidos com menor teor de repiso de tomate. O fato de os extrudidos com maior teor de farinha de castanha possuírem uma maior concentração de amido existente na matriz poderá ter um efeito protetor (encapsulante) sobre o licopeno (Dehghan-Shoar *et al.*, 2010; Fonseca 2011), protegendo-o da degradação e contribuindo assim para uma diminuição menos acentuada da atividade antioxidante a baixas temperaturas.

O aumento da atividade antioxidante verificado para temperaturas intermédias e elevadas poderá ser explicado por uma taxa de formação de isómeros *cis* do licopeno superior à taxa de degradação dos isómeros da forma *trans*, o que gera um balanço positivo no teor total de licopeno. Shi *et al.* (2008) constataram que durante a primeira hora de processamento de polpa de tomate a 120°C, ao contrário do que se verificou a 100°C, a formação de isómeros *cis* excede a degradação de isómeros *trans*, gerando um aumento global do teor de licopeno. O aumento da atividade antioxidante para temperaturas mais elevadas pode estar relacionado com outros fatores:

- A existência de células no repiso de tomate cuja estrutura não foi danificada, ou que sofreu poucos danos, durante os processos prévios de trituração e moenda, podendo conter no seu interior licopeno. A aplicação de temperaturas mais elevadas poderá ter causado a rutura das paredes celulares, que não ocorreu a temperaturas mais baixas, possibilitando a libertação do licopeno e aumentando a sua acessibilidade (Choi *et al.*, 2005; Shi *et al.* 2008);

- Formação de compostos resultantes das reações de *Maillard* que poderão apresentar atividade antioxidante (Choi *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2008; Amarowicz, 2009), sendo este efeito mais evidente nas formulações com maior teor de farinha de castanha devido à maior presença de açúcares e um consequente maior nível de produção deste tipo de compostos.

O efeito da composição é mais evidente para temperaturas de processamento mais baixas, verificando-se a atividade antioxidante aumenta com a maior incorporação de repiso de tomate nos extrudidos, pelo que esta observação se deve ao consequente aumento de licopeno. Para temperaturas mais elevadas, o efeito da composição é pouco acentuado, verificando-se uma diminuição ligeira da atividade antioxidante com o aumento do teor de repiso de tomate que poderá estar relacionado com uma menor quantidade de amido na matriz, deixando o licopeno mais à degradação devido às altas temperaturas.

Verificou-se que extrudidos produzidos numa extrusora com fieira laminar (Fonseca, 2011) apresentam menores valores de atividade antioxidante (4 – 10 mM Trolox/100g) do que os registados no presente estudo (14 – 38 mM Trolox/100g), recorrendo à utilização de uma fieira capilar. A utilização de uma fieira laminar origina um produto de fina espessura e que atravessa a fieira a uma velocidade menor comparativamente com a fieira capilar, o que poderá levar a uma exposição excessiva do produto às altas temperaturas, originando uma taxa de degradação de compostos antioxidantes superior à formação de novos compostos deste tipo.

Em suma, é possível concluir que a significância da composição na atividade antioxidante dos extrudidos está principalmente relacionada com o efeito protetor do amido e o teor inicial de licopeno presente na matriz. Por outro lado a significância da temperatura de processamento está principalmente relacionada com os mecanismos de degradação de licopeno, com o balanço global gerado pela destruição de isómeros *trans* vs formação de novos isómeros *cis*, com a formação de compostos derivados das reações de *Maillard* que possuem atividade antioxidante e, por fim, pela rutura das paredes celulares e consequente aumento de disponibilidade do licopeno.

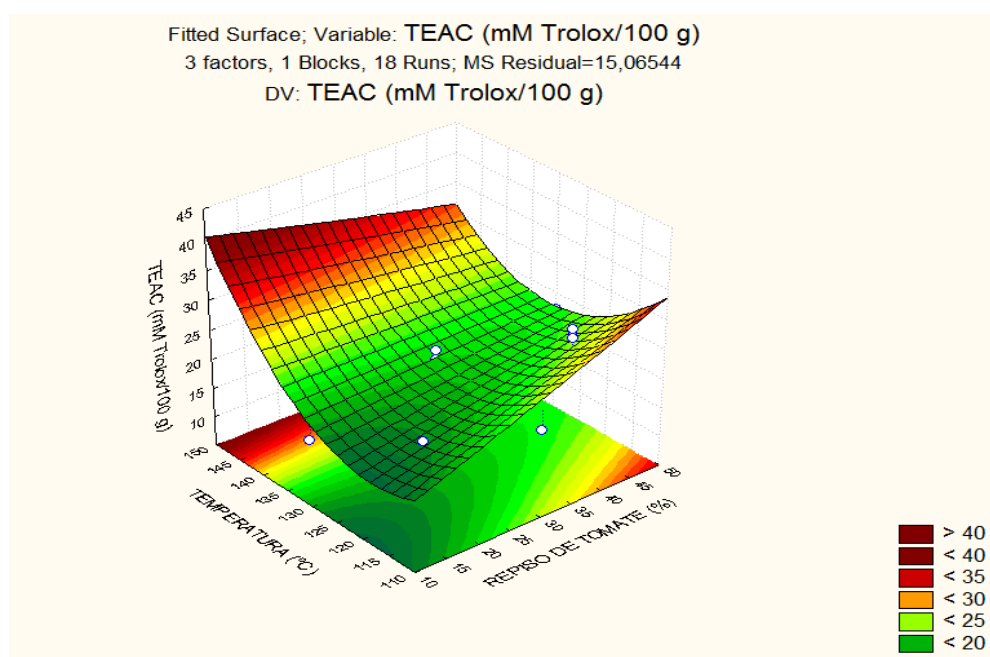


Figura 18 - Superfície de resposta para a atividade antioxidante dos extrudidos; $R^2 = 0,78789$; R^2 ajust. = 0,54926

V - Conclusões

Após a realização deste trabalho experimental é possível concluir que tanto o repiso de tomate como as castanhas possuem boas potencialidades para a produção de um sucedâneo de cereais de pequeno-almoço, através de um processo viável, energeticamente eficiente e sem produção de efluentes como é o caso da extrusão-cozedura. A produção deste tipo de extrudidos apresenta-se como uma ótima forma de aproveitamento destes subprodutos da indústria agro-alimentar, atingindo-se, deste modo, o objetivo inicialmente proposto para o presente trabalho.

As características dos extrudidos obtidos são maioritariamente afetadas pela composição da mistura e pela temperatura de processamento, tendo a velocidade de parafuso uma influência muito marginal. Os extrudidos com maior concentração de farinha de castanha, processados a temperaturas mais elevadas, apresentaram uma cor mais escura enquanto os extrudidos com maior teor de repiso de tomate, processados também a temperaturas elevadas, apresentaram uma cor mais clara. Teores elevados de farinha de castanha na composição dos extrudidos levam à criação de uma microestrutura coesa, contínua e densa e uma dureza elevada. Por outro lado os extrudidos com maior concentração de repiso de tomate apresentam uma estrutura desagregada, “quebradiça” e descontínua e menores valores de dureza. Extrudidos produzidos sob temperaturas mais elevadas apresentam, no geral, uma estrutura mais porosa enquanto os extrudidos processados a temperaturas mais baixas apresentam uma estrutura mais contínua e menos porosa. A dureza dos extrudidos sofre uma quebra evidente após imersão em leite. Esta quebra é mais acentuada nos extrudidos processados a temperaturas elevadas que apresentam uma estrutura mais porosa e uma maior capacidade de absorção de leite. A temperatura de processamento e a composição dos extrudidos afetam a atividade antioxidante, sendo que o efeito da temperatura é mais significativo. Verifica-se que a atividade antioxidante é maior nos extrudidos processados a temperaturas elevadas, fato este que se poderá dever a diversos fenómenos como por exemplo a ocorrência de um balanço positivo gerado entre a formação de isómeros *cis* e a degradação de formas *trans* do licopeno, formação de compostos de *Maillard* que possuem atividade antioxidante e ruptura de paredes celulares que possibilitou a libertação de licopeno aumentando a sua acessibilidade.

Algumas formulações podem ser consideradas potencialmente mais interessantes do que outras pois possuem características físicas e químicas que, possivelmente, terão uma maior aceitabilidade junto do consumidor, nomeadamente formulações que apresentam maior valor de potencial antioxidante e níveis de dureza intermédios. No entanto nenhuma formulação deverá ser descartada em futuros estudos.

Para trabalhos futuros, será bastante interessante proceder à análise sensorial dos extrudidos. Posteriormente seria útil proceder à otimização das formulações com melhor aceitação por parte do consumidor, através de alteração de condições de extrusão-cozedura, adição de ingredientes (açúcar, mel, gérmen de milho) e através otimização das condições de secagem (tempo e temperatura). Seria também bastante interessante avaliar o processo de digestão *in vitro* dos extrudidos, simulando, desta forma, a digestão humana, de forma a verificar se os compostos antioxidantes conseguem atingir o intestino sem serem degradados em demasia pelos processos digestivos.

VI - Referências Bibliográficas

- Agarwal, S., Rao, V.A. (2000). Tomato lycopene and its role in human health and chronic diseases, *Canadian Medical Association Journal*, 163(6):739-744.
- Aghajanzadeh-Golshani, A., Maheri-Sis, N., Mirzaei-Aghsaghali, A. , and Baradaran-Hasanzadeh, A. (2010). Comparison of Nutritional Value of Tomato Pomace and Brewer's Grain for Ruminants Using *in vitro* Gas Production Technique. *Asian Journal of Animal and Veterinary Advances*, Islamic Azad University, Irão.
- Ainsworth, P., Ibanoglu, S., Plunkett, A., Ibanoglu, E., Stojceska, V., (2007). Effect of brewers spent grain addition and screw speed on the selected physical and nutritional properties of an extruded snack. *Journal of Food Engineering*, 81:209-702.
- Alonso, R., Rubio, L.A., Muzquiz, M., Marzo, F. (2001). The effect of extrusion cooking on mineral bioavailability in pea and kidney bean seed meals. *Animal Feed Science and Technology*, 94(1): 1-13.
- Altan, A., McCarthy, K.L., Maskan, M. (2008). Evaluation of snack foods from barley-tomato pomace blends by extrusion processing. *Journal of Food Engineering*. 84(2): 231-242.
- Amaral, A., Magnoni, D., Cukier, C. "Fibra Alimentar". Disponível em: http://amway.com.br/downloads/misc/Fibra_Alimentar_IMEN.pdf. Acesso em 4/3/2012. Acesso em:19/3/2012
- Amarowicz, R. (2009). Antioxidant activity of Maillard reaction products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111: 109-111.
- Anderson, Y., Hedlund, B., (1990). Extruded wheat flour: correlation between processing and product quality parameters. *Food Quality and Preference*, 2:201-216.
- Anton, A., Fulcher, R.G., Arntfield, S.D. (2009). Physical and nutritional impact of fortification of corn starch-based extruded snacks with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) flour: effects of bean addition and extrusion cooking. *Food Chemistry*, 113(4):989-996.
- Antônio, A., Fernandes, A., Barreira, M.C.J., Bento, A., Botelho, L.M., Ferreira, R.F.C. Influence of gamma irradiation in the antioxidante potential of chestnuts (*Castanea sativa* Mill.) fruits and skins. Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Bragança.
- Anuonye, J.C., Onuh, J.O., Egwim, E., Adeyemo, S.O. (2010). Nutrient and antinutrient composition of extruded acha/soybean blends. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34: 680-691.
- Ascheri, J. & Carvalho, C. (1997). Efecto de los parâmetros de extrusion, características de pasta y textura de pellets (snacks de terceira generación) producidos a partir de trigo y maiz. *Alimentaria*, v.35, n. 279, Pp. 93 – 98
- Athar, N., Hardacre, A., Taylor, G., Clark, S., Harding, R., McLaughlin, J. (2006). Vitamin retention in extruded food products. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(4): 379-383.
- Alvarez-Martinez, L., Kndury, K.P., Harper, J.M. (1988). A general model for expansion of extruded products. *Journal of Food Science*, 53: 609-615.

- Badarinath A.V., Mallikarjuna, K., Chetty, C., Ramkanth, S., Rajan, T., Gnanaprakash. (2010). A Review on In-vitro Antioxidant Methods: Comparisons, Correlations and Considerations. *International Journal of PharmTech Research*. 2(2): 1276-1285.
- Barrett, A., Kaletunç, G., Rosenburg, S., Breslauer, K. (1995). Effect of sucrose on the structure, mechanical strength and thermal properties of corn extrudates. *Carbohydrate Polymers* 26:261-169, Elsevier Science Limited
- Betoret, E., Betoret, N., Vidal, D., Fito, P. (2011). Functional foods development: Trends and technologies. *Food Science and Technology*, 22: 498-508.
- Biliaderis, C.G. (1992). Structures and Phase Transitions of Starch in Food Systems. *Food Technology*, 46(6): 98-145.
- Bouvier, J-M., (2001). "Breakfast Cereals", Extrusion cooking – Technologies and applications. 7:133-160. Cambridge: Whoodhead Publishing Ltd.
- Brennan, M.A. (2008). Dietary fibres and their properties: the possibility of fibre lowering the glycemic index of foods post extrusion. Massey University, Palmerson North Campus, New Zealand.
- Brennan, C.S., Derbyshire, E., Tiwari, B.K., Brennan, M.A. (2011). Effects of Extrusion on the Polyphenols, Vitamins and antioxidant activity of foods. Trends. *Food Science and Technology*. Food Processing Handbook.
- Brncic, M., Tripalo, B., Jezek, D., Semenski, D., Drvar, N., Ukrainczyk, M. (2006). Effect of twin-screw extrusion parameters on mechanical of direct-expanded extrudates. Vol.31, 5: 527-536.
- Cambra, R. (1986). Economia de la Produccion Frutal. Cosnejo Superior de Investigaciones Cientificas - Estacion Experimental de Aula Dei Zaragoza.
- Camire, M.E. (2001). "Extrusion and nutritional quality", Extrusion Cooking - Technologies and Application. 8:108-130. Cambridge: Whoodhead Publishing Ltd.
- Camire, M.E., Dougherty, M.P. (1998). Added phenolic compounds enhance lipid stability in extruded corn. *Journal of Food Science*, 63(4):516-18
- Camire, M.E., Zhao, J., Violette, D.A.(1993). In vitro binding of bile acids of extruded potato peels. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 42(12): 2391-2394.
- CEEREAL- European Breakfast Cereal Association. (2011). Promoting Breakfast Cereals as a part of a balanced diet and healthy lifestyle. Disponível em: http://www.ceereal.eu/documents/2011/DOC_ASPE_CEEREAL_CORPBROCHURE_FINAL.pdf. Acesso em : 12/04/2012
- Chassagne-Berces, S., Leitner, M., Herreros, M., Pilar, B.E., Eva Cristina, C.H. (2011). Effect of fibers and whole grain contente on quality attributes of extruded cereals. *Procedia Food Science*, Vol.1, Pp 17-23.ICEF11

Choi, Y., Lee, S.M., Chun, J., Lee, H.B., Lee, J. (2005). Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic compounds of Shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. *Food Chemistry*, 99:381-387

Choupina, A. (1993). Possibilidades de utilização de farinha de castanha na produção de extrudidos – Avaliação de modificações físico-químicas. Dissertação apresentada com vista à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa.

Correia, P.M.R. (2010). Caracterização físico-química, morfológica, funcional e estrutural do amido de castanha, bolota e glande. Tese para a obtenção do grau de doutor, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia.

Dehghan-Shoar, Z., Hardacre, K.A., Brennan, S.C. (2010). The physic-chemical characteristics of extruded snacks enriched with tomato lycopene. *Food Chemistry*, 123: 1117-1122.

Del Valle, M., Camara, M., Torija, M.E. (2006). Chemical Characterization of Tomato Pomace. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 86:1232-1236.

Della Valle, G., Quillien, L., Gueguen, J., (1994). Relationships between processing conditions and starch and protein modifications during extrusion-cooking of pea flour. *Journal Science of Food and Agriculture*, 509-17.

Demirkesen, I., Mert, B., Sumnu, G., Sahin, S. (2010). Rheological properties of gluten-free bread formulations. *Journal of Food Engineering*, 101(3):329-336.

De Vasconcelos, M.C.B.M, Bennet, R.N., Rosa, E.A.S., Ferreira-Cardoso, J.V. (2009). Industrial processing effects on chestnut fruits (*Castanea sativa* Mill.). 2. Crude protein, free amino acids and phenolic phytochemicals. *International Journal of Food Science and Technology*, 44: 2613-2619.

DeVries, W.J. (s.d.). Total Dietary Fiber. Analytical Progress. Disponível em http://www.medlabs.com/Downloads/dietary_fiber_web.pdf. Acesso em: 11/3/2012.

Ding, Q., Ainsworth, P., Plunkett, A., Tucker, G., and Marson, H. (2006). The Effect of Extrusion Conditions on the Functional and Physical Properties of Wheat-based Expanded Snacks. *Journal of Food Engineering* 73:142-148.

Dlamini, N.R., Taylor, J.R.N., Rooney, L.W. (2007). The effect of sorghum type and processing on the antioxidant properties of African sorghum-based foods. *Food Chemistry*, 105(4): 1412-1419.

Domingos, S. (2009). Valorização do Tomate - Extração Supercrítica De Compostos Bioativos a Partir De Repiso De Tomate. Dissertação apresentada com vista à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Alimentar. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa.

Duarte, C.S.C. (2011). Extração e encapsulamento de compostos bioativos do bagaço de azeitona. Dissertação apresentada com vista à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Alimentar. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa.

Dust, J.M., Gajda, A.M., Flickinger, E.A., Burkhalter, T.M., Merchen, N.R., Jr. Fahey, G.C. (2004). Extrusion conditions affect chemical composition and *in vitro* digestion of select food ingredients. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52: 2989-2996.

FAO & WHO .(2006). Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation on Evaluation of Health and Nutritional Properties of Probiotics in Food including Powder Milk with Live Lactic Acid Bacteria. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/a0512e/a0512e00.pdf>. Acesso em: 15/2/2012

Ficarella, A., Milanese, M., Laforgia, D. (2004). Numerical study of the extrusion process in cereals production: Par II. Analysis of variance. *Journal of Food Engineering*, 72:179-188.

Fonseca, M., (2011). Produção de sucedâneos de cereais de pequeno-almoço ricos em compostos bioactivos. Dissertação apresentada com vista à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Alimentar. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa.

Frame, N. (1994). The technology of extrusion cooking. Aspen Publishers, Inc. Nova Iorque.

Francis, F. J. (1995). Quality as influenced by color. *Food Quality and Preference*, 6(3), 149–155

Freixo, S. (2010). Determinação do teor de sódio em cereais de pequeno-almoço por espectrofotometria de emissão com atomização em chama. Universidade Fernando Pessoa, Faculdade de Ciências da Saúde, Porto.

Gibson, G.R., Roberfroid, M.B. (1995). Dietary modulation of the human colonic microbiota: Introducing the concept of prebiotics. *Journal of Nutrition*. 125: 1401-1412.

Gokmen, V., Serpen, A., Fogliano, V. (2009). Direct measurement of the total antioxidant capacity of foods: the “QUENCHER” approach. *Trends in Food Science & Technology*. 20: 278-288

GPP (Gabinete de Planeamento e Políticas). (2007). *Castanha*. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, Lisboa. CASTEL – Publicações e edições, S.A.

GPP (Gabinete de Planeamento e Políticas). (2011). *Anuário Agrícola – Informação de mercados*. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, Lisboa. CASTEL – Publicações e edições, S.A.

Grajek, W., Olejnik A., and Sip A. (2005). Probiotics, Prebiotics and Antioxidants as Functional Foods. *Acta Biochimica Polonica*.

Guarner, F, Schaafsma, G.J. (1998): Probiotics. *International Journal of Food Microbiology*, 39: 237-238.

Guy, R., (2001). Introduction: Extrusion cooking – Technologies and applications. Pp.1-2. Cambrige: Woodhead Publishing Ltd.

Guzman-Tello, R., Cheftel, J.C. (1990). Colour loss during extrusion cooking of beta-carotene-wheat flour mixes as an indicator of the intensity of thermal and oxidative processing. *International Journal of Food Science and Technology*, 25(4):420-34.

Harper, J.M. (1978). Extrusion processing of Food. *Food Technology*. 32(7): 67-72.

Harper, J.M. (1981). Extrusion of Foods. Vol. II. CRC Press Inc, Boca Raton, Florida.

Harper, J.M. (1986). Extrusion texturization of foods. *Food Technology*. 40(3): 70-76.

Hauck, B.W., Huber, G.R. (1989). Single Screw vs Twin Screw extrusion. *Cereal Foods World*. 34(11): 930-939.

Holgin-Acuña, A.L., Carvajal-Milán, E., Santana-Rodriguez, V., Rascón-Chu, A., Márquez-Escalante, J., León-Renova, N.E.P., Gastelum-Franco, G. (2008). *Food Chemistry*, 111:654-547. México.

Hoseney, R.C. (1986). Cereal Starch. *Principles of Cereal, Science and Technology*, Cap. 2. St. Paul, Minnesota.

- Instituto Nacional de Estatística (2008). *Estatísticas Agrícolas 2007*. Instituto Nacional de Estatística. Lisboa. Disponível em: http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=72155042&PUBLICACOESmodo=2. Acesso em: 16/4/2012
- Instituto Nacional de Estatística (2012). *Estatísticas Agrícolas 2011*. Instituto Nacional de Estatística. Lisboa. Disponível em: http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=142185401&PUBLICACOESmodo=2. Acesso em: 17/4/2012
- Jozinovic, A., Subark, D., Ackar, D., Babic, J., Klaric, I., Kopjar, M., Lendic, K.V. (2012). Influence of buckwheat and chestnut flour addition on properties of corn extrudates. *Food Science and Technology*, 4(1): 26-33.
- Karkle, E.I., Keller, L., Dogan, H., Alavi, S. (2012). Matriz transformation in fiber-added extruded products: Impact of different hydration regimens on texture, microstructure and digestibility. *Journal of Food Engineering*, 108: 171-182.
- Karwe, M., Ho, C., Dekker, M. (1992). Food Extrusion Science and Technology. *Food Research International*, 25:477-478
- Kun, Y., Lule, U. S., & Xiao-Lin, D. (2006). Lycopene: Its properties and relationship to human health. *Food Reviews International*, 22(4), 309–333.
- Lage, J.J. (2006). *Castanea. Uma dádiva dos deuses*. Lisboa: Jorge Lage (ed).
- Lattimer, M.J, Haub, D.M. (2010). Effect of Dietary Fiber and its Components on Metabolic Health. *Nutrients*, 2:1266-1289, Kansas State University
- Leach, H.W. (1965). Gelatinization of Starch. *Starch: Chemistry and Technology*. Roy L. Whistler and Eugene F. Paschall, eds. Academic Press. Vol.I. New York.
- Leticia G., Emma G., Venket R. (2003). Lycopene: its role in human health and disease. *AGRoFood industry hi-tech*.
- Lin, S., Hsieh, F., Huff, H.E. (1998). Effects of lipids and processing conditions on lipid oxidation of extruded dry pet food during storage. *Animal Feed Science and Technology*. 71, 283-194.
- Lineback, D.R., Rasper, V.F. (1988). Wheat Carbohydrates. *Wheat Chemistry and Technology*, Ed. Y. Pomeranz. 3ª edição. Vol.1. Cap.6. Washington.
- Lopez, A. (2004). Extrusion Molding Methods. Disponível em http://www.engr.sjsu.edu/minicurric/images/lecture_powerpoints/Extrusion_Molding_Methods.pdf. Acesso em: 17/5/2012.
- Lorenz, K., Jansen, G.R., (1980). Nutrient Stability of full-fat soy flour and corn-soy blends produced by low-cost extrusion. *Cereal Foods World*, 25:161-172.
- Maga, J.A., Sizer C.E. (1978). Ascorbic acid and thiamine during extrusion of potato flakes. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 11:192-194.
- Mahungu, S.M., Dias-Mercado, S., Li, J., Schwenk, M., Singletary, K., Faller, J. (1999), Stability of isoflavones during extrusion processing of corn/soy mixture. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47(1), 279-84.

- Martins, G.S.S.M., (1990). Produção de Cereais de Pequeno-Almoço por Extrusão-Cozedura – *Lupinus luteus* L. como fonte proteica. Relatório de Estágio do Curso de Engenharia Agro-Industrial. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa
- Marzec, A., Lewicki, P.P. (2006). Antiplasticization of cereal-base products by water. Part I. Extruded flat bread. *Journal of Food Engineering*, 73:1-8.
- Medcalf, D.G. (1973). Structure and Composition of Cereal Components as Related to their Potencial Industrial Utilization – Starch. *Industrial Uses of Cereals*.Y. 121-137. St. Paul. Minnesota.
- Mirzaei-Aghsaghali, A., Naser, M-S. (2008). Nutritive Value of Some Agro-Industrial By-Products for Ruminants – A Review. *World Journal of Zoology*, 3(2): 40-46.
- Moreira, I. N. (2011). Mecanismos antioxidantes de resposta ao stresse induzido por metais tóxicos em nabijas. Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.
- Móscicki, L., and Zuilichem, D. (2011). Extrusion-Cooking and Related Technique Extrusion-Cooking Techniques – Application, Theory and Sustainability. Weinheim, Alemanha.
- Noguchi, A., Mosso, K., Aymanrd, C., Jevnink, J. & Cheftel, J.C. (1982). *Maillard* reactions during extrusion cooking of protein enriched biscuits. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 15: 105-110.
- Noronha, J.F. (2008). Material de apoio à Unidade Curricular de Análise Sencorial, Escola Superior Agrária de Coimbra.
- O'Brien, J., Nursten, H.E., Crabbe, J., Ames, J.M. (1998). The *Maillard* Reaction in Foods and Medicine. Woodhead Publishing Limited/formerly published by Royal Society of Chemistry.
- Pereira, M. (2010). Estudo Comparativo de Métodos de Avaliação da Capacidade Antioxidante de Compostos Bioativos, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.
- Pokorny, J., Yanishlieva, N., Gordon, M. (2005). Antioxidantes de los Alimentos, Aplicaciones prácticas, Editorial Acribia, S.A., Zaragoza.
- Polesi, L.F. (2009). Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.
- Quang, T.D. (2008). Extrusion Processing – Effects on Dry Canine Diets, Ph.D. Thesis, Wageningen University and Research Centre, Wageningen, the Netherlands.
- Raghuveer, C & Tandon, R. V. (2009). Consumption of functional food and our health concerns. *Pakistan Journal of Physiology*. 5(1).
- Rajkumar, V., Guha, G., Kumar, A. R. & Mathew, L. (2010) Evaluation of Antioxidant Activities of *Bergenia cilata* Rhizome. *Records of Natural Products*, 4(1):38-48, School of Bio Sciences and technology, VIT University, Vellore, India.
- Riaz, M.N. (2001). Selecting the right extruder. Extrusion Cooking – Technologies and applications. 3:29-49. Cambrige: Woodhead Publishing Ltd.
- Ribeiro, R. S. A. (2012). Utilização da castanha como fonte de amido na alimentação do leitão ao desmame. Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa, Faculdade de Medicina Veterinária, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

- Rinaldi, V.E.A., NG, P.K.W., Bennick, M.R. (2000). Effects of extrusion on dietary fiber and isoflavone contents of wheat extrudates enriched with wet okara. *Cereal Chemistry*, 77(2):237-240.
- Roca, M. (2009). Valorização do Tomate Nacional - Extração de licopeno por CO₂ supercrítico a partir de repiso de tomate. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.
- Rodrigues Pires, D. (1991). Estudo Prospetivo da Produção de Castanha no Distrito de Bragança. Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança. Pp 1-70. Bragança.
- Saad, I.M.S. (2006). Probióticos e prebióticos: o estado da arte. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.
- Sacchetti, G.; Pinnavaia, G.G., Guidolin, E., Rosa, M.D. (2004). Effects of extrusion temperature and feed composition on the functional, physical and sensory properties of Chestnut and rice flour-based snack-like products. *Food Research International*, 37:527-534.
- Sánchez-Muniz, F.J. (2012). Dietary fiber and cardiovascular health – revisión. *Nutrición Hospitalaria*.27(1):31-45
- Schwartz, M., Vartanian, L., Wharton, C., Brownell, K. (2008). Examining the Nutritional Quality of Breakfast Cereals Marketed to Children, *Journal of the American Dietetic Association*, 108(4): 702-705.
- Sellahewa, J.(2001). Effective process control. Extrusion Cooking – Technologies and applications. 5:83-105. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- Serpen, A., & Gokmen, V. (2008). Evaluation of the *Maillard* reaction in potato crisps by acrylamide, antioxidant capacity and color. *Journal of Food Composition and Analysis*. doi:10.1016/j.jfca.2008.11.003.
- Shi, J., Maguer, M. L. e Bryan, M. (2002). Lycopene from tomatoes. In Shi, J., Mazza, G. e Maguer, M. L. (Eds.), *Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects* Vol. 2. CRC Press LLC, Boca Raton. Pp 135–168.
- Shi, J., Dai, Y., Kakuda, Y., Mittal, G., Xue, S.J. (2008). Effect of heating and exposure to light on the stability of lycopene in tomato purée. *Food Control*, 19(5): 514-520.
- Shin, T.S., Godber, J.S., Martin, D.E., Wells, J.H. (1997). Hydrolytic stability and changes in E vitamers and oryzanol of extruded rice bran during storage. *Journal of Food Science*, 62(4):704-8.
- Siljestrom, M., Westerlund, E., Bjorck, I., Holm, J., Asp, N.G., Theander, O. (1986). The effects of various thermal processes on dietary fibre and starch content of whole grain wheat and white flour. *Journal of Cereal Science*, 4:315-323.
- Silva, A. (2008). Estudo da Extrusão Termoplástica nas Características Físico-Químicas e Nutricionais do Rúmen Bovino e sua Aplicação na Alimentação Humana. Tese de Doutorado. Faculdade de Saúde Pública. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- Silva, R.C.O., Nascimento, J.D.M., Curvêlo, A.C., Araújo, C.R., Lima, V.L.A.G., Maciel, M.I.S., Silva, C.G.M., Melo, E.A. (2010). Atividade antioxidante de extratos das cascas desidratadas de frutos de cajá umbuzeiros. *Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão, JEPEX – UFRPE*, Recife.
- Singh, S., Gamlath, S., and Wakeling, L. (2007). Nutritional aspects of food extrusion: a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 42: 916-929.

Sriburi, P., Hill, S.E. (2000). Extrusion of cassava starch with either variations in ascorbic acid concentration or pH. *International Journal of Food Science and Technology*, 35:141-154.

Stanley, D.W. (1986). Chemical and structural determinants of fabricated foods. *Food Technology*. 404:65-68.

Stojceska, V., Ainsworth, P., Plinkett, A., Ibanoglu, S. (2010). The advantages of using extrusion processing for increasing dietary fiber level in gluten-free products. *Food Chemistry*, 121: 156-164.

Tabela da Composição dos Alimentos. Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge. Disponível em: <http://www.insa.pt/sites/INSA/Portugues/AreasCientificas/AlimentNutricao/AplicacoesOnline/TabelaAlimentos/PesquisaOnline/Paginas/DetailheAlimento.aspx?ID=IS705>. Acesso em: 20/4/2012

Thebaudin J.Y., Lefebvre A.C., Harrington M., and Bourgeois C.M. (1997). Dietary fibers: Nutritional and technological interest. *Trends in Food Science and Technology*. (8): 41-7.

Thymi, S., Krokida, M.K., Pappa, A., Maroulis, Z.B. (2005). Structural properties of extruded corn starch. *Journal of Food Engineering*, 68: 519-526.

Trowell, H., Southgate, D.A.T., Wolever, T.M.S., Leeds, A.R., Gassull, M.A., Jenkins, D.J.A. (1976). *Dietary fiber redefined*, Lancet, 1: 967.

Vasanthan, T., Gaosong, J., Yeung, J., Li, J. (2002). Dietary fibre profile of barley flour as affected by extrusion cooking. *Food Chemistry*, 77:35-40.

Vieira Dos Santos, C. & Rey, P. (2006). Plant thioredoxins are key actors in the oxidative stress response. *Trends in Plant Science*. 11(7):329-334.

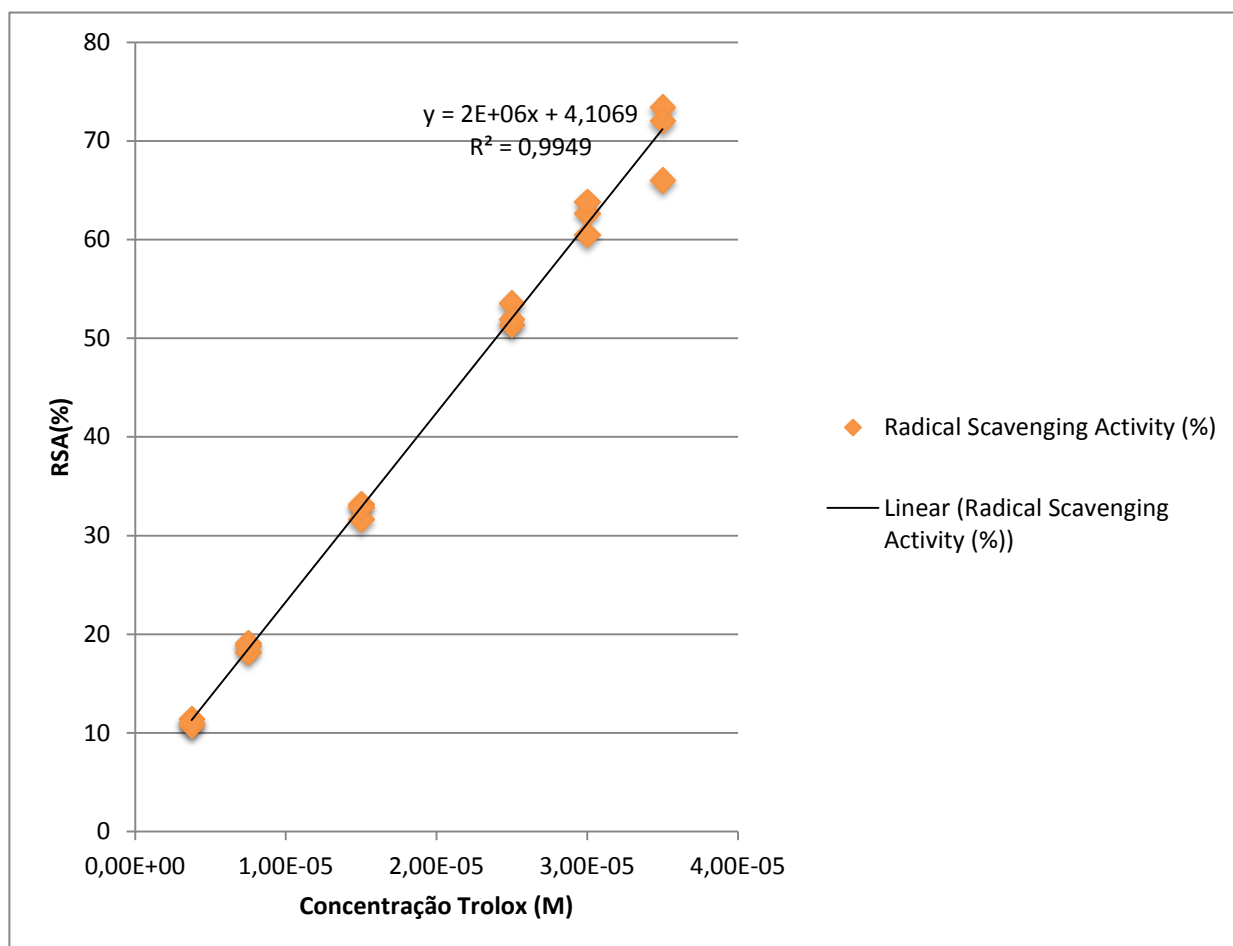
Zielinski, H., Kozłowska, H., Lewczuk, B. (2001). Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2(3): 159-169

Zielinski, H., Michalska, A., Piskula, M.K., Kozłowska, H. (2006). Antioxidants in thermally treated buckwheat groats. *Molecular Nutrition and Food Research*, 50(9) 824-832.

Yang, B., Jiang, G., Prasad, K.N., Gu, C., Jiang, Y. (2010). Crystalline, thermal and textural characteristics of starches isolated from chestnut (*Castanea mollissima* Bl.) seeds at different degrees of hardness. *Food Chemistry*, 119:995-999.

ANEXOS

ANEXO I – Reta de calibração Trolox utilizada para a determinação da atividade antioxidante



ANEXO II – Dados relativos à dureza dos extrudidos secos e imersos em leite após 1, 3 e 5 minutos

Quadro 13 - Dureza dos extrudidos secos e imersos em leite após 1, 3 e 5 minutos

Repiso (%)	Farinha de Castanha (%)	Temperatura (°C) (T ₂ = T ₃)	Velocidade Parafuso (r.p.m.)	Dureza extrudidos secos (N)	Dureza extrudidos ao fim de 1 minuto de imersão em leite (N)	Dureza extrudidos ao fim de 3 minuto de imersão em leite (N)	Dureza extrudidos ao fim de 5 minuto de imersão em leite (N)
18	82	118	116	12,53	9,04	9,77	7,79
18	82	118	204	15,23	10,07	8,59	8,59
18	82	142	116	15,66	6,37	4,13	4,96
18	82	142	204	18,03	6,29	5,64	4,71
42	58	118	116	9,87	6,82	5,59	5,44
42	58	118	204	12,40	9,31	10,71	7,34
42	58	142	116	11,63	9,39	8,89	7,53
42	58	142	204	10,32	2,89	5,20	3,05
10	90	130	140	18,82	13,61	16,96	7,56
50	50	130	140	9,43	6,52	7,65	6,49
30	70	110	140	13,04	11,90	12,24	11,07
30	70	150	140	12,77	9,32	7,70	7,30
30	70	130	100	12,18	4,52	3,71	3,90
30	70	130	180	12,18	7,80	6,83	6,23
30	70	130	140	10,60	5,46	4,95	4,96
30	70	130	140	14,66	6,80	6,74	4,74
30	70	130	140	14,34	7,85	4,64	4,22
30	70	130	140	12,06	6,82	4,36	4,99

ANEXO III – Dados relativos à capacidade de absorção de leite dos extrudidos ao fim de 1, 3 e 5 minutos de imersão

Quadro 14 - Capacidade de absorção de leite dos extrudidos ao fim de 1, 3 e 5 minutos de imersão

Repiso (%)	Farinha de Castanha (%)	Temperatura (°C) (T ₂ = T ₃)	Velocidade Parafuso (r.p.m.)	Absorção de leite após 1 minuto de imersão (%)	Absorção de leite após 3 minutos de imersão (%)	Absorção de leite após 5 minutos de imersão (%)
18	82	118	116	27,45	23,09	20,82
18	82	118	204	24,22	20,77	16,72
18	82	142	116	46,55	38,16	32,44
18	82	142	204	36,10	30,04	23,03
42	58	118	116	32,67	26,81	19,71
42	58	118	204	22,06	30,31	24,50
42	58	142	116	31,44	25,26	20,51
42	58	142	204	30,20	36,25	27,15
10	90	130	140	29,68	20,85	16,25
50	50	130	140	31,53	23,24	19,89
30	70	110	140	25,93	23,10	19,05
30	70	150	140	31,35	25,93	18,26
30	70	130	100	38,99	31,32	27,44
30	70	130	180	40,94	34,35	25,54
30	70	130	140	34,59	31,99	24,19
30	70	130	140	37,38	31,61	25,21
30	70	130	140	46,61	36,11	23,80
30	70	130	140	42,24	35,60	24,77

ANEXO IV – Dados relativos à atividade antioxidante dos extrudidos, expressos em TEAC

Quadro 15 - Atividade antioxidante (mM Trolox.100 g⁻¹) dos extrudidos

Repiso (%)	Farinha de Castanha (%)	Temperatura (°C) (T ₂ = T ₃)	Velocidade Parafuso (r.p.m.)	TEAC (mM Trolox.100g ⁻¹)
18	82	118	116	14,09
18	82	118	204	19,12
18	82	142	116	21,01
18	82	142	204	27,82
42	58	118	116	27,73
42	58	118	204	26,25
42	58	142	116	24,52
42	58	142	204	26,53
10	90	130	140	16,52
50	50	130	140	22,21
30	70	110	140	19,85
30	70	150	140	38,14
30	70	130	100	18,51
30	70	130	180	14,36
30	70	130	140	23,16
30	70	130	140	19,05
30	70	130	140	18,94
30	70	130	140	21,60